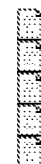


**PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIOL MIXTURES****Publication number:** WO0134543**Publication date:** 2001-05-17**Inventor:** KONISHI MITSUO (JP); YOKOTA KOSHIRO (JP);  
UENO EIZABUROU (JP)**Applicant:** ASahi CHEMICAL IND (JP); KONISHI MITSUO (JP);  
YOKOTA KOSHIRO (JP); UENO EIZABUROU (JP)**Classification:****- international:** **B01J23/62; C07C29/149; C07C31/20; C07C51/42;**  
**B01J23/54; C07C29/00; C07C31/00; C07C51/42;**  
(IPC1-7): C07C31/20; C07B61/00; C07C29/149;  
C07C29/80; C07C51/42**- European:** C07C29/149; C07C51/42**Application number:** WO2000JP07757 20001102**Priority number(s):** JP19990315906 19991105; JP20000014402 20000124;  
JP20000129857 20000428**Also published as:**EP1243573 (A1)  
US6706932 (B1)  
CN1224597C (C)**Cited documents:**EP0712830  
JP10015388  
US5969194  
JP9012492  
JP9132541  
more >>[Report a data error here](#)**Abstract of WO0134543**

A process for the preparation of diol mixtures of 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, and 1,6-hexanediol, characterized by comprising (A) denitrifying a by-product aqueous solution obtained in the production process of adipic acid to thereby obtain a dicarboxylic acid mixture containing succinic acid, glutaric acid and adipic acid and having a nitric acid content of 3 wt% or below based on the total weight of succinic acid, glutaric acid and adipic acid, and (B) hydrogenating the dicarboxylic acid mixture with water and hydrogen gas in the presence of a hydrogenation catalyst containing an active metal species comprising ruthenium and tin to thereby obtain a reaction fluid containing a diol mixture of 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, and 1,6-hexanediol.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年5月17日 (17.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/34543 A1

(51) 国際特許分類:  
C07B 61/00, C07C 29/149, 51/42, 29/80

C07C 31/20,

Okayama (JP). 上野英三郎 (UENO, Elzaburou) [JP/JP];  
〒710-0847 岡山県倉敷市東富井1005-1 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07757

(74) 代理人: 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi); 〒107-0052  
東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル  
3階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2000年11月2日 (02.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11-315906 1999年11月5日 (05.11.1999) JP  
特願平2000-14402  
2000年1月24日 (24.01.2000) JP  
特願平2000-129857  
2000年4月28日 (28.04.2000) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化  
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2  
番6号 Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小西満月男 (KON-  
ISHI, Mitsuo) [JP/JP]; 〒700-0071 岡山県岡山市谷万成  
2-9-59 Okayama (JP). 横田耕史郎 (YOKOTA, Koshiro)  
[JP/JP]; 〒710-0847 岡山県倉敷市東富井1063-3-103

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

WO 01/34543 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIOL MIXTURES

(54) 発明の名称: ジオール混合物の製造方法

(57) Abstract: A process for the preparation of diol mixtures of 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, and 1,6-hexanediol, characterized by comprising (A) denitrifying a by-product aqueous solution obtained in the production process of adipic acid to thereby obtain a dicarboxylic acid mixture containing succinic acid, glutaric acid and adipic acid and having a nitric acid content of 3 wt% or below based on the total weight of succinic acid, glutaric acid and adipic acid, and (B) hydrogenating the dicarboxylic acid mixture with water and hydrogen gas in the presence of a hydrogenation catalyst containing an active metal species comprising ruthenium and tin to thereby obtain a reaction fluid containing a diol mixture of 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, and 1,6-hexanediol.

[続葉有]



---

(57) 要約:

1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を製造する方法にして、(A) アジピン酸の製造プロセスで得られる副生水溶液を脱硝酸することによって調製される、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量が該コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量%以下であるジカルボン酸混合物を提供し、そして(B) 該ジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得る、ことを包含することを特徴とする方法が開示される。

## 明 細 書

## ジオール混合物の製造方法

## 技術分野

本発明は、ジオール混合物を製造する方法に関する。より詳細には、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを包含するジオール混合物を製造する方法にして、(A) アジピン酸の製造プロセスで得られる副生水溶液を脱硝酸することによって調製される、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量が特定量以下であるジカルボン酸混合物を提供し、そして(B) 該ジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得る、ことを包含する方法に関する。本発明のジオール混合物の製造方法を用いると、アジピン酸の製造プロセスより得られる、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含するジカルボン酸混合物を含む副生水溶液を原料とし、ジカルボン酸をエステルに変換することなく、そのまま水素添加することによって1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,

6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を長期間、安定に製造することが可能となる。

#### 従来技術

ジオール類はポリエステル樹脂、ウレタンフォームやウレタン塗料、接着剤の原料などとして産業分野で広範に使用されている極めて重要な化合物であり、工業的に大量に生産されている。ジオールの製造に用いられる主な方法は、ジカルボン酸ジエステルを水素添加する方法である。その方法について1,4-ブタンジオールの製造を例として説明する。

1,4-ブタンジオールの製造方法としては、n-ブタンに2個の水酸基を導入して1,4-ブタンジオールを製造する方法が挙げられるが、この方法は経済的に非常に不利であるため、工業的規模で実施することは現時点では事実上不可能である。実際には、n-ブタンを空気酸化してコハク酸やマレイン酸、又はそれらの無水物等、特にマレイン酸又は無水マレイン酸を製造し、それを原料として1,4-ブタンジオールを製造する、という方法が用いられている。

マレイン酸等のジカルボン酸は、一般に、還元反応に付すことにより容易にジオールに変換することができる。この還元反応は適当な還元剤を用いて行われるが、通常反応性が極めて高い強力な還元剤（例えば、水素化アルミニウムリチウム）が必要である。このような還元剤は取り扱いや保存など

に関して特別な注意を要するため、工業的な規模での使用には適してしない。

一方、適当な触媒の存在下で、水素ガスを還元剤として用いて行われる還元方法（いわゆる水素添加反応）は、工業的な規模での実施に適している。しかし、通常、水素添加反応はジカルボン酸の還元には適用できない。これは、水素添加反応において従来用いられている触媒はジカルボン酸に溶解するため、酸の存在下では活性が維持できないことによるものである。

このような理由から、上記の1,4-ブタンジオールの製造においては、n-ブタンの空気酸化によって得られたマレイン酸又は無水マレイン酸を更に適当なアルコールと反応させて一旦ジエステルに変換し、得られたマレイン酸ジエステルを銅系触媒の存在下、高温、高圧下で水素添加し、1,4-ブタンジオールに変換する、という方法が用いられている。銅系触媒の存在下、高温、高圧下でエステルを水素添加し、アルコールを製造する方法に関しては、日本国特公表2000-510837号公報（米国特許第6,100,410号明細書に対応）、日本国特公表2000-510475号公報（米国特許第6,077,964号明細書に対応）、日本国特公表2000-506134号公報（米国特許第5,981,769号明細書に対応）、日本国特開平7-196558号公報（米国特許第5,414,159号明細書に対応）、米国

特許第 5, 3 3 4, 7 7 9 号明細書などに記載されている。

しかしいずれの方法も、ジカルボン酸の製造、ジカルボン酸のエステル化及びエステルの水素添加という 3 段階の反応が必要であり、必然的に製造工程が長くなる。また、それに伴い、この方法を実施するためには多くの設備が必要である。例えば、ジカルボン酸をエステル化するための設備が必要であるし、またジエステルを水素添加する際には、エステル化に用いたアルコールが副生するので、この副生アルコールを反応混合物から分離・回収して再利用するための設備も必要となる。

このような問題のため、ジエステルを水素添加する方法によるジオール類の製造は、製造コストなどの点において明らかに不利である。そこで、ジオールの工業的製造工程を短縮するための手段が種々検討されている。

そのような手段の一例として、酸の存在下でも活性が維持される触媒を用い、エステル化を行わないでジカルボン酸そのものを水素添加することによってジオールを製造する、という手段が検討されている。

この手段によれば、ジカルボン酸の製造及びジカルボン酸の水素添加という 2 段階の反応でジオール類を製造することができる。この場合、従来の方法には必要であったジカルボン酸をエステル化する工程は不要であり、従ってエステル化のための設備も不要である。更に、ジカルボン酸のエステル

化を行わないので、エステル化に用いたアルコールが水素添加の際に副生することもなく、副生アルコールを回収・再利用するための設備も不要である。この結果、ジオール類の製造工程は短縮され、必要な設備も大幅に減らすことができる。

ジカルボン酸を水素添加してジオール類を製造するための触媒や、それを用いるジオールの製造方法については多くの提案がなされており、その中には、コハク酸又はマレイン酸そのものを水素添加し、1, 4-ブタンジオールを製造する方法もいくつか含まれている。これらの方法では、通常水の存在下で水素添加を行う。以下、それらの方法において用いられている触媒系のみを列挙する。

- ・ルテニウム-鉄酸化物からなる触媒（米国特許第4, 8 2 7, 0 0 1号）；
- ・ルテニウム-錫をBET比表面積（ブルナウアー-エメット-テラー（Brunauer-Emmett-Teller）吸着等温式を適用して求めた比表面積） $2,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質炭素に担持した触媒（日本国特開平5-246915号公報）；
- ・ルテニウム及び錫を、チタン及び／又はアルミナで修飾したシリカに担持した触媒（日本国特開平6-116182号公報）；
- ・ルテニウム及び錫、並びにアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を担体に担持した触媒（日本国特開平



- 6 - 2 3 9 7 7 8 号公報) ;
- ・ルテニウム、白金及びロジウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属並びに錫を多孔質担体に担持した触媒 (日本国特開平 7 - 1 6 5 6 4 4 号公報) ;
  - ・ルテニウムと錫を担体に担持した触媒 (日本国特開平 9 - 1 2 4 9 2 号公報) (この触媒を用いる方法においては、過剰の水素を反応系に流通させ、出てくる水素に同伴してくる生成物を系外に除去しながら反応を行う。) ;
  - ・ルテニウム - 錫 - 白金を多孔質担体に担持した触媒 (日本国特開平 9 - 5 9 1 9 0 号公報) ;
  - ・炭素数 5 以下のカルボニル化合物と担持すべき金属成分を含有する溶液を炭素質担体に含浸させて調製した、ルテニウム - 錫 - 白金を炭素質担体に担持した触媒 (日本国特開平 1 0 - 1 5 3 8 8 号公報) ; 並びに
  - ・ルテニウム - 錫 - 白金をあらかじめ硝酸と接触させた炭素質担体に担持した触媒 (日本国特開平 1 0 - 7 1 3 3 2 号公報) 。

この他にも、日本国特開平 7 - 8 2 1 9 0 号公報には、パラジウムとレニウム化合物からなる触媒の存在下、三級アルコールを溶媒として用い、ジカルボン酸を水素添加する方法が提案されている。また、米国特許第 5, 6 9 8, 7 4 9 号明細書には、パラジウム - 銀 - レニウムをあらかじめ硝酸で酸化処理した活性炭上に担持した触媒を用いて、マレイン酸か

ら 1,4-ブタンジオールが比較的高収率で得られることが述べられている。更に、アジピン酸の直接水素添加については、あらかじめ酸処理した活性炭にルテニウム-錫-白金を担持した触媒を用いて 1,6-ヘキサジオールが高収率で得られること（日本国特開平 11-60523 号公報（米国特許第 5,969,194 号明細書に対応））などが開示されている。

上記のようにコハク酸、マレイン酸及びアジピン酸などの個々のジカルボン酸を水素添加するための技術は種々開示されているが、このようなジカルボン酸の混合物を直接水素添加して複数のジオールを含む混合物を製造する方法に関しての記載はない。アジピン酸の製造時に副生する、ジカルボン酸混合物を含有する水溶液などの、従来あまり用途のなかったものを原料として水素添加反応を行うことができれば、ポリウレタンやポリエステル原料として有用なジオール類を得ることができるので非常に有利である。具体的には、シクロヘキサノンやシクロヘキサノールなどの環状脂肪族化合物を硝酸で酸化してアジピン酸を製造する際、アジピン酸を晶析分離した後に副生水溶液が得られる。この副生水溶液はコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を含むジカルボン酸混合物を含有する水溶液であり、エステル化して溶剤として利用されている。しかし、このような溶剤の需要量は必ずしも多くはなく、副生水溶液の一部は利用されずに廃棄されている

のが現状である。従って、アジピン酸の製造に際して副生する、ジカルボン酸混合物を含有する水溶液を原料として水素添加反応を行うことができれば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-(ヘキサジオールというポリウレタンやポリエステル原料として有用なジオール類を有利に得ることができる。

しかし、本発明者らの研究において、アジピン酸製造時に得られる、ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液を原料として上記の直接水素添加反応を行うと、反応時間の経過と共に触媒の活性が著しく低下することが判明した。従って、アジピン酸製造時に得られる、ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液を用いて工業的にジオールを製造する方法は実施されていない。

#### 発明の概要

以上のような状況に鑑み、本発明者らは、アジピン酸製造時に得られる、ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液を原料とし、水素添加によりジオール類を長期間安定に効率よく製造するための方法を開発すべく鋭意研究を行った。その結果、驚くべきことに、アジピン酸製造時に得られる、ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液の硝酸含有量を特定濃度以下にしてジカルボン酸混合物とし、ルテニウム及び錫を活性金属種として包含する触媒を用いて水素添加反応に付す

ことにより、長期間触媒活性の低下が無く、効率よく長期間安定にジオール類を得ることができることを見出した。又、上記方法において、原料副生水溶液中に含まれる銅、バナジウムなどの金属分、イオウなどの更なる不純物の量を特定濃度以下にすることにより、ジオール類を更に長期間安定に効率よく製造できることを見出した。本発明は、これらの新たな知見に基づいて完成されたものである。

従って、本発明の主たる目的は、炭素数6の環状脂肪族化合物を硝酸で酸化してアジピン酸を製造するときに得られる、ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液を原料として水素添加することにより、ジオール類を長期間安定に効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

#### 発明の詳細な説明

本発明の一つの態様によれば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを包含するジオール混合物を製造する方法にして、

(A) コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量が該コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量%以下であるジカルボン酸混合物を提供し、

該ジカルボン酸混合物は、アジピン酸の製造プロセスで得られる副生水溶液を脱硝酸することによって調製されるものであって、該アジピン酸の製造プロセスは、少なくとも1種の炭素数6の環状脂肪族化合物を、酸化触媒の存在下、水性媒体中で硝酸による酸化に付してコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含する水性反応液を得、該アジピン酸の結晶を折出させ、折出した結晶を該反応液から単離し、副生水溶液を得ることを包含するプロセスである、そして

(B) 該ジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得る、

ことを包含することを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. 1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を製造する方法にして、

(A) コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量が該コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合

計重量に対して3重量%以下であるジカルボン酸混合物を提供し、

該ジカルボン酸混合物は、アジピン酸の製造プロセスで得られる副生水溶液を脱硝酸することによって調製されるものであって、該アジピン酸の製造プロセスは、少なくとも1種の炭素数6の環状脂肪族化合物を、酸化触媒の存在下、水性媒体中で硝酸による酸化に付してコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含する水性反応液を得、該アジピン酸の結晶を折出させ、折出した結晶を該反応液から単離し、副生水溶液を得ることを包含するプロセスである、そして

(B) 該ジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得る、ことを包含することを特徴とする方法。

2. 該ジカルボン酸混合物が、工程(B)の前に、下記の条件(1)～(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つの条件を満たすよう調製されることを特徴とする前項1に記載の製造方法。

(1) 該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して0.2重量%以下の硝酸含有量を有す

る；

(2) 該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して各々10ppm以下の銅含有量及びバナジウム含有量を有する；及び

(3) 該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して200ppm以下のイオウ含有量を有する。

3. 該混合物が、該条件(3)において、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して40ppm以下のイオウ含有量を有することを特徴とする前項2に記載の製造方法。

4. 該ジカルボン酸混合物が蒸留水に溶解した水溶液が示す、下記式によって求められる355nmにおける吸光係数が、0.3以下であることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の製造方法。

$$E = A / (c \times b)$$

(式中、Eは355nmにおける吸光係数であり、Aは該ジカルボン酸混合物を蒸留水に溶解した水溶液の室温における吸光度であり、cは蒸留水100gに溶解した該ジカルボン酸混合物の重量(g)であり、bは吸光度の測定に用いたセルの長さ(cm)である。)

5. 該ジカルボン酸混合物が蒸留水に溶解した水溶液が示す吸光係数が0.1以下であることを特徴とする前項4に記載の製造方法。

6. 該ジカルボン酸混合物が、酸素－窒素結合を有する化合物を、硝酸の重量に換算して、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して2,000ppm以下含有することを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の製造方法。

7. 該水素添加用触媒に含まれる該活性金属種が、周期律表第7族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属を更に含有することを特徴とする前項1～6のいずれかに記載の製造方法。

8. 該周期律表第7族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属が、レニウムであることを特徴とする前項7に記載の製造方法。

9. 該水素添加用触媒に含まれる該活性金属種が、ルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を更に含有することを特徴とする前項1～8のいずれかに



記載の製造方法。

10. 該ルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属が、白金であることを特徴とする前項9に記載の製造方法。

11. 該水素添加用触媒が、該活性金属種を担持する活性炭を更に包含することを特徴とする前項1～10のいずれかに記載の製造方法。

12. 該水素添加反応を、温度100～300℃、水素圧力1～25MPaの条件下で行うことを特徴とする前項1～11のいずれかに記載の製造方法。

13. 該ジカルボン酸混合物が、下記の工程(a)～(c)を包含する第1精製プロセスにより水溶液として調製されることを特徴とする前項1～12のいずれかに記載の製造方法。

(a) 該副生水溶液を、80～200℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱することによって脱水及び脱硝酸を行い、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

(b) 得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、そ

して

(c) 該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去する。

14. 該第1精製プロセスが、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陰イオン吸着性物質と接触させる工程(d)を更に包含することを特徴とする前項13に記載の製造方法。

15. 該第1精製プロセスが、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を活性炭と接触させる工程を更に包含することを特徴とする前項13又は14に記載の製造方法。

16. 該ジカルボン酸混合物が、下記の工程(a)～(f)を包含する第2精製プロセスにより調製されることを特徴とする前項1～12のいずれかに記載の製造方法。

(a) 該副生水溶液を、80～130℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱後、130～180℃の温度及び常圧で更に加熱して脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

(b) 得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、

(c) 該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去し、

(d) 得られる脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を、

## 16

常圧以下の圧力で、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液から水を留去するのに十分な温度で加熱し、

(e) 常圧での沸点が200℃以下である炭素数6～14の芳香族炭化水素を、工程(d)で得られた該脱硝酸されたジカルボン酸混合物に加え、得られた混合物を該芳香族炭化水素の沸点以下の温度で加熱後、冷却し、そして

(f) 該混合物から脱硝酸されたジカルボン酸混合物をろ過により回収し、該ジカルボン酸混合物を調製する。

17. 該第2精製プロセスが、工程(a)の後に、水溶液の形態の該脱硝酸されたジカルボン酸混合物又は該脱硝酸されたジカルボン酸混合物を水に溶解して得られる水溶液を、陰イオン吸着性物質と接触させる工程を、更に包含することを特徴とする前項16に記載の製造方法。

18. 該副生水溶液を、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する還元触媒の存在下で水素ガスと接触させ、該副生水溶液中に含まれる硝酸及び酸素-窒素結合を有する化合物を還元して該ジカルボン酸混合物を水溶液の形態で得る、ことを包含する第3精製プロセスにより該ジカルボン酸混合物を調製することを特徴とする前項1～12のいずれかに記載の製造方法。

19. 該第3精製プロセスにおける該硝酸及び酸素-窒素結合を有する化合物の還元反応を、温度50～200℃、水素圧力0.2～5MPaの条件下で行うことを特徴とする前項18に記載の製造方法。

20. 該第3精製プロセスにおいて用いる該還元触媒に含まれる該活性金属種が、白金、レニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウム及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする前項18又は19に記載の製造方法。

21. 該第3精製プロセスにおいて、該副生水溶液を水素ガスと接触させる前に、該副生水溶液を下記の工程に付すことを特徴とする前項18～20のいずれかに記載の方法。

該副生水溶液を、80～130℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱し、次いで130～180℃の温度及び常圧で更に加熱し、そこに水を加える。

22. 1,4-ブタンジオールと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの混合物とを、前項1～21のいずれかに記載の製造方法で得られたジオール混合物から回収する方法であって、

(i) 該ジオール混合物を含有する水素添加反応液の温度を室温～100℃未満の温度に調整し、常圧以下の圧力で気液分離を行って、該水素添加反応液から水素ガスを除去し、

(ii) 水素ガスを除去した該水素添加反応液を常圧下で加熱し、水と、該水素添加反応で副生した環状エーテル類及び一価アルコール類の混合物を留去し、

(iii) 得られた混合物を多段蒸留に付して、水と、水素添化反応で副生した $\gamma$ -ブチロラクトンを留去して、精製ジオール混合物を得、

(iv) 該精製ジオール混合物を多段蒸留に付して、1,4-ブタンジオールを低沸点成分として得、そして

(v) 工程(iv)で得られた残りの高沸点混合物を更に多段蒸留に付して、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとの混合物を留出物として得る、  
ことを包含することを特徴とする方法。

以下、本発明について詳細に説明する。

アジピン酸は、例えばシクロヘキサノンやシクロヘキサノールなどの少なくとも1種の炭素数6の環状脂肪族化合物を、銅とバナジウムを包含する酸化触媒の存在下、硝酸で酸化して製造される。この反応において、主反応生成物のアジピン酸に加え、副生物としてグルタル酸、コハク酸、マロン酸、蔞酸が生成するとともに、微量の着色性物質が生成される。

これらの副生物はアジピン酸よりも水に対する溶解度が高いため、反応液を常温以下に冷却することでアジピン酸を晶析分離することができる。晶析したアジピン酸はろ過によって回収するが、残った副生水溶液には副生物と硝酸及び触媒が含まれている。一般にこの副生水溶液は濃縮され、新たに硝酸を適量添加して、アジピン酸の製造に再使用される。しかし、この操作を繰り返すうちに反応生成物中に含まれる副生物濃度が増加し、製品であるアジピン酸の純度を下げる結果になる。

アジピン酸の純度低下を防ぐために、通常は副生水溶液の一部を系外に排出する。排出した副生水溶液から、蒸留によって硝酸を回収し、更にイオン交換により触媒を回収するなどして有用な成分を回収した後、他の副生物はジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液として回収する。ジカルボン酸混合物を含有する副生水溶液の主成分は、グルタル酸、コハク酸及び回収できなかったアジピン酸であり、これらのジカルボン酸はエステル化して溶剤などとして利用されている。

本発明においては、少なくとも1種の炭素数6の環状脂肪族化合物を原料としてアジピン酸を製造し、生成したアジピン酸の結晶を析出させて単離した後得られる副生水溶液を使用する。この副生水溶液は、反応液から生成物であるアジピン酸を単離して得られるそのままの水溶液でもよいし、更に硝酸及び触媒などの有用成分を回収した後の水溶液でもよ

い。この副生水溶液のジカルボン酸混合物の濃度は5～40重量%であり、そこに含まれるジカルボン酸は主に副生したコハク酸とグルタル酸、及び回収されなかったアジピン酸である。水溶液中のコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対するコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の濃度は、通常、それぞれ、約15～35重量%、約45～75重量%及び約3～40重量%である。その他に除去されなかった硝酸、硝酸による酸化の際に使用される触媒に由来する銅やバナジウム、及びその他の微量不純物が水溶液に含まれる。副生水溶液の硝酸含有量は、硝酸回収工程の条件によるが、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して、通常、少なくとも約6重量%である。また、副生水溶液には、含有する不純物によると考えられる黄色の着色が見られる。

本発明においては、上記のアジピン酸製造時に得られる副生水溶液を使用するが、その硝酸含有量を、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量%以下に調整してジカルボン酸混合物を得、得られたジカルボン酸混合物を水素添加反応に付してジオール混合物を製造する。

本発明に用いるジカルボン酸混合物の硝酸含有量は、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量%以下であり、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。ジカルボン酸混合物中の硝酸は完全に除去されていることが最も好ましいが、加熱処

理やイオン交換樹脂を用いた処理を繰り返すことが必要となるため操作が煩雑となり現実的ではない。通常用いられる処理では硝酸含有量は0.01ppm程度まで下げるのが限界である。ジカルボン酸混合物の硝酸含有量が3重量%よりも多いと、ジオール混合物製造用の水素添加用触媒の活性が経時的に低下し、長期間、安定にジオール混合物を得ることができない。硝酸が水素添加反応にどのような影響を与えているかは必ずしも明確ではないが、硝酸の存在によって触媒金属が一部溶出するために触媒活性が低下すると考えられる。硝酸によって金属が溶出するかどうかは、その雰囲気によって異なる。例えばステンレス鋼は、表面に不動態皮膜が形成され、硝酸存在下でも腐食が進行しないことが知られている。しかしながら、本発明で用いる水素添加反応条件では、水素が存在する還元性雰囲気であるために金属表面の不動態皮膜が不安定となるため、硝酸による金属の溶出が起こるものと考えられる。

アジピン酸の製造プロセスより得られる副生水溶液から硝酸を除去する方法としては、公知の方法、例えば、常圧～80kPa程度の減圧下、80～200℃で加熱する方法が挙げられる。具体的には、常圧～80kPa程度の減圧下、80～130℃で水を伴う共沸蒸留によって除去する方法が挙げられる。この場合、水の量が硝酸よりも少ないと共沸によって水が留去した後の釜中の硝酸濃度が高くなる。硝酸濃度



が高くなることは必ずしも問題ではないが、更に共沸蒸留を続けるためには、蒸留釜に新たに水を添加しながら共沸により硝酸を留去することが好ましい。又、別の方法としては、ほぼ常圧下で100～200℃、好ましくは130～180℃に加熱して硝酸を除去する方法（この場合、蒸留初期には硝酸は水との共沸により除かれる）が挙げられる。更に、陰イオン交換樹脂を用いて除去する方法なども挙げられ、これらの方法を単独あるいは併用して用いることができる。この中でも、常圧下、100～130℃で10分～3時間程度加熱して水と大部分の硝酸を留去した後に、130～200℃、好ましくは160～180℃で1分～1時間加熱する方法が簡便であり、好ましい。この方法を用いると、特に160～180℃に加熱することで硝酸のみならず、後述する酸素-窒素結合を有する化合物の一部が分解除去される。尚、温度範囲を2段階に分けているのは、100～130℃に保つ時間と130～200℃に保つ好ましい時間が異なるからである。陰イオン交換樹脂で除去する方法も有効であるが、除去しなければならない硝酸量が多い場合には、必要なイオン交換樹脂の量が多くなり、再生処理に多大の労力が必要となる。しかし、極微量の硝酸を除くには有効な方法である。さらに硝酸含有量が数重量%～約10重量%の場合には、苛性ソーダなどの、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩等を用いて硝酸を中和して除去す

することもできる。

また、還元処理によって硝酸を酸素－窒素結合を有する化合物と共に除去することもできる。具体的には、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する還元触媒を用い、副生水溶液を水素に接触させることによって、副生水溶液中に含まれる硝酸及び酸素－窒素結合を有する化合物を還元及び／又は分解することにより除去することができる。硝酸が除去され、且つ、ジカルボン酸の還元又は分解が生じない限り、還元処理の条件に特に限定はないが、好ましい処理温度は50～200℃、更に好ましくは100～180℃である。処理温度が50℃未満の場合には、反応速度が遅く、十分な効果を得るには処理に要する時間が極端に長くなる。また、処理温度が200℃を越えると、処理時間によっては、ジカルボン酸までもが還元又は分解されてしまう。還元処理に用いる水素圧力は0.2～5 MPaが好ましく、1～4 MPaが更に好ましい。水素圧力が0.2 MPaより低い場合には、十分な処理効果が得られにくく、また水素圧力が5 MPaより高くなると、還元処理用の装置のコストが高くなると共に、ジカルボン酸までもが還元又は分解されてしまう場合がある。通常、還元処理にかかる時間は数分～数十時間、好ましくは10分～5時間である。水素と副生水溶液とを接触させる際の反応方式に特に限定はなく、攪拌槽を用いてバッチ処理を行

うこともできるし、固定床反応塔を用いた連続処理を行うこともできる。

硝酸除去を目的とした還元触媒は、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する、一般に水素添加反応に用いられる触媒であり、さらに活性金属種が白金、レニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウム及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒が好ましい。さらに触媒活性の観点より、活性金属種が白金、レニウム、パラジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒がより好ましく、耐久性をさらに考慮すると、活性金属種が白金を含む触媒が最も好ましい。

尚、本発明において、「周期律表」とは、1985年にアメリカ化学会無機化学部会より提案された周期律表を示すものとする。

還元触媒は、担体に担持して用いることもできる。担体としては、活性炭、珪藻土、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの多孔質担体を、単独又は組み合わせて使用することができる。担体に金属を担持させる方法としては、浸漬法、イオン交換法などの担持型触媒の調製に通常用いられる方法を用いることができる。還元触媒の調製に用いられる金属成分の原料は、触媒調製方法により異なるが、通常、硝

酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの鉍酸塩、酢酸塩などの有機塩、水酸化物、酸化物、更には有機金属化合物などを使用する。金属成分の担持量は、金属として、通常、担体に対して0.5～50重量%である。

また、硝酸除去のための還元触媒としては、後記にて詳細に説明する、ジオール混合物を製造するために用いるルテニウムと錫を含む活性金属種を含有する水素添加用触媒を使用することもできる。この場合、還元処理に用いた触媒を水素添加に用いることもできる。しかし、長時間触媒を使用することによる活性の低下が起こりうるので、通常、還元処理と水素添加反応は異なる触媒を用いて行う。

攪拌槽を用いたバッチ式による還元処理によって硝酸除去を行う場合には、還元触媒の量は、処理する副生水溶液100重量部に対し0.01～50重量部であることが好ましい。処理温度、処理圧力などの条件に応じて任意に選ぶことができる。

本発明に用いるジカルボン酸混合物は、更に銅及びバナジウムの含有量が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して名々10ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることが更に好ましい。ジカルボン酸混合物に含有される銅及びバナジウムの化合物の形態は必ずしも明確ではないが、本発明において銅及びバナジウムの含有量とは、銅及びバナジウムの元素としての含有量である。銅及

びバナジウムはアジピン酸製造用の酸化触媒に由来するものである。銅及びバナジウムの含有量の高いジカルボン酸混合物を原料としてジオール混合物の製造を行うと、銅及びバナジウムは水素添加用触媒の活性金属種に蓄積して活性金属種の表面積を減少させるので、触媒の活性が低下する。ジカルボン酸混合物に含まれる銅及びバナジウムは、完全に除去されていることが最も好ましいが、陽イオン交換樹脂による処理などを繰り返すことが必要となるため、操作が煩雑となり現実的ではない。通常用いられる処理では、銅及びバナジウムの含有量は、それぞれ0.05ppm程度まで下げるのが限界である。

アジピン酸製造時に得られる副生水溶液に含まれる銅及びバナジウムを除去する方法に特に限定はなく、公知の方法を用いることができるが、陽イオン交換樹脂による方法が簡便であり、且つ同時に副生する廃棄物の量が少ないことから好ましい。具体的には、副生水溶液を得（又は精製途中に得られた固体状態のジカルボン酸混合物にイオン交換水を加えて水溶液とし）、常温～100℃以下の温度で陽イオン交換樹脂と接触させることにより、銅及びバナジウムを除去することができる。陽イオン交換樹脂としては、官能基がスルホン酸基又はカルボキシル基であり、母体構造がスチレン系又はメタクリル系のものを用いることができる。ジカルボン酸100重量部に対して陽イオン交換樹脂1～100重量部を攪

拌混合するか、あるいは充填塔方式により接触させることができる。

本発明に用いるジカルボン酸混合物は、更にイオウの含有量が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して200ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは40ppm以下、特に好ましくは20ppm以下である。イオウの含有量の高いジカルボン酸混合物を原料としてジオール混合物の製造を行うと、イオウは水素添加用触媒の活性金属種に蓄積して活性金属種の表面積を減少させるので、触媒の活性が低下する。イオウは完全に除去することが最も好ましいが、陰イオン交換樹脂による処理などを繰り返すことが必要となり操作が煩雑となるので現実的でない。通常用いられる処理では、イオウ含有量を0.2ppm程度まで下げるのが限界である。

ジカルボン酸混合物中のイオウは硫酸根などを有する化合物として存在するものと考えられるが、必ずしも明確ではない。イオウの由来もまた明確ではないが、銅及びバナジウムを除去するためにスルホン酸系陽イオン交換樹脂を用いた場合、スルホン酸基の脱離、あるいはイオン交換樹脂のポリマー鎖の分解などによりジカルボン酸混合物の水溶液中にイオウを含む不純物が溶出するものと考えられる。この考えは、陰イオン交換樹脂によりイオウが除去できることから支持されている。

アジピン酸の製造プロセスより得られる副生水溶液からイオウ化合物を除去する方法に特に限定はないが、副生水溶液を陰イオン交換樹脂と接触させる方法が有効である。又、処理に付す精製途中のジカルボン酸混合物が固体状態である場合には、ジカルボン酸混合物にイオン交換水を加えて5～50重量%のジカルボン酸の水溶液として、陰イオン交換樹脂と接触させる。陰イオン交換樹脂としては、4級アンモニウム塩を官能基に持つスチレン系又はアクリル系の樹脂が好ましい。また3級アミンを官能基に持つスチレン系又はアクリル系の弱塩基性イオン交換樹脂も所望により用いることができる。陰イオン交換樹脂の使用方法は、ジカルボン酸100重量部に対して陰イオン交換樹脂1～100重量部を攪拌混合するか、あるいは充填塔方式により接触させる方法を用いることができる。

更に、本発明においては、ジカルボン酸混合物が蒸留水に溶解した水溶液が示す355nmにおける吸光係数が0.3以下であることが好ましく、0.1以下であることが更に好ましく、特に好ましくは0.03以下である。本発明において吸光係数とは下記の式で表される値である。

$$E = A / (c \times b)$$

(式中、Eは355nmにおける吸光係数であり、Aは該ジカルボン酸混合物を蒸留水に溶解した水溶液の室温における吸光度であり、cは蒸留水100g中に溶解した該ジカルボ

ン酸混合物の重量 (g) であり、b は吸光度の測定に用いたセルの長さ (cm) である。)

355 nm の吸収はコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸によるものではない。従ってこの吸収は、ジカルボン酸混合物中に含有される不純物に由来するものである。本発明者らはこの不純物の分子構造を特定するに至っていないが、文献 (Zh. Prikl. Khim. Leningrad 47 巻, 4 号, 862-865 頁, 1974) 等から、2,5-ジニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、2,6-ジニトロフェノールなどのジニトロフェノール類、トリニトロフェノール類、1-ニトロシクロヘキセン、2-ニトロシクロヘキセノールのいずれか、又はこれらの混合物であり、アジピン酸製造時の硝酸による酸化反応によって副生すると考えられる。上記したようにジオール混合物の原料となるジカルボン酸混合物による吸収がないことから、吸光係数はゼロであることが最も好ましいが、活性炭処理や陰イオン交換樹脂による処理を繰り返すことが必要となり操作が煩雑となるため現実的でない。通常用いられる処理では吸光係数は 0.0001 程度まで下げるのが限界である。

355 nm に吸収を持つ不純物を除去する方法に特に限定はなく、公知の脱色方法を用いることができる。例えば、副生水溶液を陰イオン吸着性物質で処理した後、120~200℃で加熱処理する方法 (日本国特公昭53-41652公



報を参照) などを用いることができる。陰イオン吸着性物質とは、活性炭、陰イオン交換樹脂及び液状陰イオン交換体であり、液状陰イオン交換体とは、分子量200～500の非水溶性一級、二級及び三級アミンの中から選ばれる1つ以上のアミンである。

活性炭を用いて不純物を除去する方法としては、例えば、副生水溶液を得、ジカルボン酸100重量部に対して1～20重量部の粉末状活性炭又は粒状活性炭を副生水溶液に混合し、5分～2時間攪拌した後、活性炭を濾別する方法が挙げられる。陰イオン交換樹脂を用いて不純物を除去する方法としては、上記したイオウ化合物を除去するための方法を使用することができる。さらに液状陰イオン交換体を用いる場合には、トリ-n-オクチルアミンに代表される液状陰イオン交換体を非水溶性の有機溶媒に0.1～10重量%程度の濃度で混合して吸着液を調合し、この吸着液をジカルボン酸の重量に対して液状陰イオン交換体が1～30重量%になるように副生水溶液と接触させる。非水溶性の有機溶媒としては、具体的には四塩化炭素、パークレン、トリクレン及び流動パラフィン等が適当である。接触処理する場合の装置としては、通常の液-液接触装置である抽出塔又はミキサーセトラータプを用いることができる。

さらに本発明者らが検討した結果、脱水したジカルボン酸混合物に、常圧での沸点が200℃以下である炭素数6～1

4の芳香族炭化水素を加え、芳香族炭化水素の沸点以下の温度に加熱後、室温以下に冷却した後に濾別してジカルボン酸混合物を回収することによっても、吸光係数を低下させることができる。芳香族炭化水素による処理にはイオウ除去効果もあるので、上記した陰イオン交換樹脂によるイオウ除去処理にかえて用いることができる。この処理に用いることができる炭素数6～14の沸点が200℃以下の芳香族炭化水素の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン、トリメチルベンゼン及びブチルベンゼンなどが挙げられる。この中でもベンゼン、トルエン及びキシレンの沸点が低く、濾別して回収したジカルボン酸混合物に残留しても、減圧加熱等の方法により除去が容易であり好ましい。使用する芳香族炭化水素の重量は、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量の0.5～20倍が好ましい。芳香族炭化水素の重量が0.5倍未満であると脱色の効果が著しく低下する。使用量を増やすと脱色の効果が高くなる傾向が見られるが、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量の20倍を越えると脱色効果はほとんど頭打ちとなり、回収再使用のために処理しなければならない芳香族炭化水素の量が増えるだけなので好ましくない。

また、上記した硝酸除去のための還元処理と同様の処理によっても着色物質（後述する酸素－窒素結合を有する化合物

を含む)を除去することができる。即ち、副生水溶液を、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を活性金属種として包含する還元触媒の存在下で水素ガスと接触させることによって、着色物質を還元及び／又は分解することにより除去することができる。

さらに本発明においては、ジカルボン酸混合物の酸素－窒素結合を有する化合物の含有量が、硝酸の重量に換算して、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して2,000ppm以下であることが好ましく、1,200ppm以下であることが更に好ましい。本発明において「酸素－窒素結合を有する化合物」とは、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{NO}_2$ 、 $=\text{N}-\text{OH}$ 等の官能基を有する有機化合物及び硝酸、亜硝酸等の酸化窒素系無機化合物を意味する。

具体的には、酸素－窒素結合を有する化合物の含有量は、ジカルボン酸の水溶液に $\text{NaOH}$ を加えて加熱し、アンモニア等の揮発成分を除去した後にデバルタ合金を加えて還元処理を行い、生成するアンモニアを定量し、これを硝酸量に換算して求まる値である。従って、酸素－窒素結合を有する化合物には硝酸も含まれる。硝酸以外の酸素－窒素結合を有する化合物の中には、355nmに吸収をもつものもあり、これらの不純物は、アジピン酸製造時の硝酸による酸化反応によって副生するものと考えられる。酸素－窒素結合を有する

## 33

化合物は完全に除去することが最も好ましいが、活性炭による処理を繰り返すことなどが必要となり操作が煩雑となるので現実的でない。通常用いられる処理では、酸素－窒素結合を有する化合物の含有量を50ppm程度まで下げるのが限界である。

酸素－窒素結合を有する化合物は、上記した硝酸を除去するための方法によって除去することができる。即ち、常圧～80kPa程度の減圧下、80～200℃で加熱する方法や周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する還元触媒の存在下で還元処理する方法を用いることができる。又、本発明者らの研究により、硝酸以外の、特に酸素－窒素結合を含む官能基を有する有機化合物を除去する方法としては、活性炭と副生水溶液を接触させる方法が有効であることが明らかとなった。活性炭を用いる除去方法としては、355nmに吸収を持つ不純物の除去方法に述べた方法を用いることができる。

本発明においてジオール混合物の原料として用いるジカルボン酸混合物は、ジカルボン酸の合計重量に対する硝酸含有量が3重量%以下であるが、更に、銅、バナジウム、イオウ、酸素－窒素結合を有する化合物を含む着色物質等の、水素添加反応の障害となる不純物が含まれていないことが好ましい。これらの成分を含まないジカルボン酸混合物を得るためには、上記した各不純物を除去するための方法を適宜組み合わせ

## 34

行えばよい。次に、ジカルボン酸混合物を得るために行う、副生水溶液に含まれる不純物を除去するための工程の好ましい組み合わせについて説明するが、初めに、副生水溶液からジオール混合物を得るための好ましい精製プロセスを以下に列挙する。

第1精製プロセス：（a）副生水溶液を、80～200℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱することによって脱水及び脱硝酸を行い、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

（b）得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、そして

（c）脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去する。

第2精製プロセス：（a）副生水溶液を、80～130℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱後、130～180℃の温度及び常圧で更に加熱して脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

（b）得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、

（c）脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去し、

（d）得られる脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を、常圧以下の圧力で、脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液

から水を留去するのに十分な温度で加熱し、

(e) 常圧での沸点が200℃以下である炭素数6～14の芳香族炭化水素を、工程(d)で得られた脱硝酸されたジカルボン酸混合物に加え、得られた混合物を芳香族炭化水素の沸点以下の温度で加熱後、冷却し、そして

(f) 混合物から脱硝酸されたジカルボン酸混合物をろ過により回収し、ジカルボン酸混合物を調製する。

第3精製プロセス：副生水溶液を、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する還元触媒の存在下で水素ガスと接触させ、副生水溶液中に含まれる硝酸及び酸素-窒素結合を有する化合物を還元してジカルボン酸混合物を水溶液の形態で得る。

本発明においては、ジカルボン酸混合物を調製する際に硝酸除去を精製プロセスの初めに行うことが好ましい。硝酸除去を行うための好ましい方法としては、副生水溶液を80～200℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱する方法、具体的には、副生水溶液を80～130℃の温度及び常圧以下の圧力で10分～3時間程度加熱した後、更に130～180℃の温度及び常圧で更に1分～1時間程度加熱する方法が挙げられる。又、酸素-窒素結合を有する化合物を含む着色物質なども同時に除去することができるので、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を

含む活性金属種を含有する還元触媒の存在下で副生水溶液を水素ガスと接触させ、副生水溶液中に含まれる硝酸及び酸素-窒素結合を有する化合物を還元する方法も好ましい。触媒を用いた還元処理を行う場合には、副生水溶液を常圧以下の圧力で加熱後、130～180℃の温度及び常圧で更に加熱してジカルボン酸混合物を部分的に脱硝酸し、部分的に脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて部分的に脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液とし、それから還元処理を行うことがより好ましい。

尚、硝酸が存在すると陽イオン交換樹脂による銅及びバナジウムの除去効率が低下するので、生成工程の初めに硝酸の除去を行うことが好ましい。

本発明においては、硝酸除去工程の次に陽イオン交換樹脂による銅及びバナジウムの除去を行うことが好ましい。具体的には、脱硝酸されたジカルボン酸混合物の水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させる。硝酸除去工程において加熱による硝酸除去を行うと、脱硝酸されたジカルボン酸混合物は固体の形状で得られるので、その場合は、脱硝酸されたジカルボン酸混合物にイオン交換水を加えて5～50重量%の脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液とし、それから陽イオン交換樹脂と上記の水溶液を接触させる。陽イオン交換樹脂による処理の後に必要に応じて再度、脱水・脱硝酸工程を行っても良い。

陰イオン吸着性物質とジカルボン酸の水溶液とを接触させることによりイオウ化合物の除去及び脱色（即ち、酸素－窒素結合を有する化合物を含む着色性物質の除去）を行うことができる。この工程は、精製途中のジカルボン酸混合物のイオウ含有量が少ない及び／または着色が無い場合には省いてもかまわない。陰イオン吸着性物質による処理は、陽イオン交換樹脂による処理の後に行うことが好ましい。原因は明確では無いが、先に陽イオン交換樹脂で処理した方が陰イオン吸着性物質での処理における脱色の効果が高くなる。また、この順序で精製途中のジカルボン酸混合物を処理することにより、スルホン酸系陽イオン交換樹脂に由来するイオウ化合物を除去することも可能となる。

更に、ジカルボン酸混合物を得るためには、活性炭を用いた精製工程を、硝酸除去工程の後に所望の順序で行うことができる。活性炭による処理によって、脱色のみならず、酸素－窒素結合を有する化合物の除去も同時に行うことができる。

また、脱硝酸されたジカルボン酸混合物に芳香族炭化水素を加えて加熱後、冷却し、そしてろ過によってジカルボン酸混合物を回収することもできる。この工程はイオウの除去及び脱色に効果があり、この工程を行うことで水素添加反応の障害となる不純物の少ないジカルボン酸混合物を得ることができる。芳香族炭化水素を用いた処理は、脱硝酸及び銅とバナジウムの除去を行った後に行うことができ、陰イオン吸着



性物質を用いた処理を併せて行うことで、さらに不純物の少ないジカルボン酸混合物を得ることができる。

上記した不純物の除去方法以外にも、減圧加熱下に蒸留する方法や減圧下での水蒸気蒸留なども効果があり、既に述べた方法と併用して用いることもできる。

既に述べたように、本発明においては各不純物を除去するための方法を適宜組み合わせて行えばよいが、アジピン酸の製造プロセスで得られた副生水溶液に含まれる不純物をほぼ完全に除去するためには、以下の工程①～⑤からなる精製プロセスを行うことが望ましい。

① 加熱による脱水・脱硝酸（副生水溶液を、100～130℃の温度及び常圧以下の圧力で1.0分～3時間程度加熱後、130～180℃の温度及び常圧で更に1分～1時間程度加熱）；

② 陽イオン交換樹脂による銅及びバナジウムの除去；

③ 液状陰イオン交換体による不純物の除去；

④ 活性炭による不純物の除去；及び

⑤ 陰イオン交換樹脂によるイオウの除去及び脱色。

なお、所望に応じて液状陰イオン交換体を用いる工程③を行わずに、工程④で用いる活性炭の量を増やすこともできる。

本発明は、上記のようにして副生水溶液を精製して得られたジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在

下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得ることを包含することを特徴とする方法である。本発明で用いる水素添加用触媒は、活性金属種としてルテニウム及び錫を含有するものである。ルテニウム及び錫に加えて、周期律表第7族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属及び／又はルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を更に含有する水素添加用触媒が、活性が高いので好ましい。また、第7族の金属としてはルテニウムの活性が高いので特に好ましく、ルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属としては白金が特に活性が高いので好ましい。

本発明で用いる水素添加用触媒は、担体を用いない非担持型の触媒でも、担体を用いた担持型の触媒でもかまわない。触媒を担持するための担体としては、活性炭、アルミナ、シリカなどの常用の多孔質担体を用いることができるが、これらの担体の中でも耐酸性の点から活性炭、チタニア及びジルコニアが好ましく、より好ましくは活性炭である。活性炭は水蒸気賦活炭、薬品賦活炭のいずれも用いることができる。また反応形式にもよるが、粒状活性炭や粉末状活性炭を用い

ることができる。担体に金属種を担持させる方法に特に制限はなく、浸漬法、イオン交換法などの担持型触媒の調製法として通常用いられている方法を適用することができる。浸漬法を用いる場合には、担持する金属種の原料化合物を溶媒、例えば水に溶解して金属化合物の水溶液とし、この溶液に別途調製した多孔質担体を浸漬して担体に金属種を担持させる。担体に各金属を担持させる順序については特に制限はなく、全ての金属種を同時に担持させても、各金属種を個別に担持させてもよい。また所望に応じて各金属種を複数回に分けて担持させても良い。

触媒調製に用いる金属種の原料としては、触媒の調製法にもよるが、通常は硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの鉱酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、水酸化物、酸化物、さらにアミン錯体、カルボニル錯体などの有機金属化合物などを用いることができる。ルテニウムの原料としては、好ましくは塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、硝酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート、ルテニウムカルボニル、ルテニウムブラック、ルテニウムパウダー、酸化ルテニウム、硝酸ニトロシルルテニウム、オキシデカクロロジルテニウム酸アンモニウムなどが挙げられる。錫の原料としては塩化錫（Ⅱ）、錫酸ナトリウム、酢酸錫（Ⅱ）等が挙げられる。レニウムの原料としては、ジレニウムデカカルボニル（レニウムカルボニル）、酸化レニウム、過レニウム酸、過レニウム酸アンモニウム、塩

化レニウム、シクロペンタジエニルレニウムトリカルボニルなどが挙げられる。白金の原料としては、塩化白金酸、硝酸白金、白金アセチルアセトナート、塩化白金、臭化白金、シアン化白金などが挙げられる。

ルテニウムと錫の担持量は担体に対して各々0.5～50重量%、好ましくは1～10重量%である。ルテニウムと錫の比はルテニウム：錫の原子比で1：0.1～1：2の範囲が好ましく、さらに好ましくは1：0.2～1：1.3である。周期律表第7族の金属及び／又はルテニウム以外の周期律表第8族、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を担持する量（金属が複数種の場合はそれらの合計量）は、ルテニウムに対する原子比で0.01～5の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～2の範囲である。

金属種を担持した担体は乾燥し、次いで所望により焼成、還元して水素添加用触媒とする。乾燥は、通常室温～200℃未満の温度で減圧下に担体を保持するか、又は窒素、空気などの乾燥気体を流通させて行う。また焼成は通常200～600℃の温度で1～24時間、窒素、空気などを流通させながら行う。還元は液相還元又は気相還元のいずれで行ってもよい。通常は水素を還元ガスとして、200～500℃の温度で30分～24時間で気相還元する。

なお、担体を用いない非担持型の水素添加用触媒も、金属

化合物の水溶液を還元剤で還元する方法や、共沈法で得た活性金属種を含む固体を液相又は気相で還元することにより調製することができる。非担持型触媒の場合にも、先に列記した金属原料を用いて製造することができる。ルテニウムと錫の比は、ルテニウム：錫の原子比が1：0.1～1：2の範囲が好ましく、さらに好ましくは1：0.2～1：1.3である。周期律表第7族の金属及び／又はルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の量（金属が複数種の場合はそれらの合計量）は、ルテニウムに対する原子比で0.01～5の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～2の範囲である。

本発明においては、上記のルテニウムと錫、並びにルテニウムに代表される周期律表第7族の金属及び／又はルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有する水素添加用触媒を用い、水及び水素ガスの存在下、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量がコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量％以下であるジカルボン酸混合物の水素添加反応を行う。水素添加を行う反応系には、水の他にアルコール類、エーテル類などの溶媒を所望に応じて加えても良い。水素添加を行う反応系に存在する水の量は、水素添加を行う温度に

## 43

においてジカルボン酸混合物の全量が溶解する水量が好ましく、具体的には、ジカルボン酸混合物 1 重量部に対して 0.3 ~ 100 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 10 重量部である。

水素添加反応の温度は 100 ~ 300℃ が好ましく、さらに好ましくは 130 ~ 270℃ である。水素圧力は 1 ~ 25 MPa、さらに好ましくは 5 ~ 20 MPa である。使用する水素添加用触媒の量は、ジカルボン酸混合物 1 重量部に対して 0.001 ~ 10 重量部が好ましく、さらに好ましくは 0.01 ~ 1 重量部である。

水素添加反応は連続、回分のいずれで行ってもよく、また、反応形式としては液相懸濁反応、固定床流通反応のいずれも用いることができる。

上記のようにして 1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び 1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を含有する反応液が得られる。本発明の製造方法によって得られるジオール類は、ポリエステル樹脂、ウレタンフォームやウレタン塗料、接着剤などの原料として有用な物質である。例えばポリウレタンの原料としては、鎖延長剤としてそのまま用いることができ、またポリカーボネートジオールやポリエステルポリオールにしてソフトセグメントとして用いることもできる。

本発明においては、得られたジオール混合物から、1,4

ーブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを回収することができる。回収方法に特に限定はないが、例えば、以下の方法に従って、1,4-ブタンジオールと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの混合物とを回収することができる。

(i) ジオール混合物を含有する水素添加反応液の温度を室温～100℃未満の温度に調整し、常圧以下の圧力で気液分離を行って、水素添加反応液から水素ガスを除去し、

(ii) 水素ガスを除去した水素添加反応液を常圧下で加熱し、水と、水素添加反応で副生した環状エーテル類及び一価アルコール類の混合物を留去し、

(iii) 得られた混合物を多段蒸留に付して、水と、水素添化反応で副生したγ-ブチロラクトンを留去して、精製ジオール混合物を得、

(iv) 精製ジオール混合物を多段蒸留に付して、1,4-ブタンジオールを低沸点成分として得、そして

(v) 工程(iv)で得られた残りの高沸点混合物を更に多段蒸留に付して、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとの混合物を留出物として得る。

水素添加反応を行った後に、ジオール混合物を含有する水素添加反応液と水素ガスとの気液分離を行って、水素ガスを除去する。気液分離の条件としては、ジオール混合物を含有する水素添加反応液を室温～100℃未満の温度に冷却した

後に、常圧または冷却温度において水が沸騰しない圧力に減圧し、水素添加反応に用いた過剰の水素とジオール混合物を含有する反応液とを分離する。なお、気液分離した水素は、微量に含まれる一酸化炭素及び二酸化炭素を除外設備で取り除いた後に、再度水素添加反応に用いることができる。

次に、水素ガスを除去した水素添加反応液を常圧下、100～120℃に加熱して、大部分の水と、水素添加反応で副生した環状エーテル類、具体的にはテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ヘキサメチレンオキシド等、及び一価アルコール類、具体的にはプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の混合物を留去する。

低沸点の有機化合物及び水の大部分を留去して得られた混合物から、塔底温度が130～190℃、塔底圧力が5.5～7.0 kPa、塔頂温度が10～60℃、塔頂圧力が3.5～5.5 kPaに設定した段数が5～15段の多段蒸留塔を用いて、残存する水及び水素添加反応で副生した $\gamma$ -ブチロラクトンを留去して、精製ジオール混合物を得る。尚、 $\gamma$ -ブチロラクトンと共に、微量であるがペンタノールやヘキサノールなども留去される。

得られた精製ジオール混合物を多段蒸留に付して、1,4-ブタンジオールを低沸点成分として得る。1,4-ブタンジオールを蒸留分離するための条件としては、例えば、段数20～40段の多段蒸留塔を用い、塔底温度を140～18



0℃、塔底圧力を4.0～7 kPa、塔頂温度を30～60℃、塔頂圧力を0.3～1.0 kPaとし、精製ジオール混合物を塔底から約15段前後の中間段に供給することにより蒸留分離することができる。

次に上記で得られた残りの高沸点混合物を更に多段蒸留に付して、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとの混合物を留出物として得る。具体的には、例えば段数が3～15段の蒸留塔を用い、塔底温度を180～220℃、塔底圧力を5.5～9.0 kPa、塔頂温度を140～180℃、塔頂圧力を4.0～7.0 kPaに設定し、1,4-ブタンジオールを分離した後の液を中間段に供給することにより、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとの混合物を蒸留分離する。

以上述べてきた蒸留分離方法は、連続的に行っても良いし、バッチ式で行っても良い。

上記の分離・回収工程によって得られる1,4-ブタンジオールの純度は98.5%以上であり、ラクトン類、ヒドロキシカルボン酸類、一価アルコール類及び2級OH基と1級OH基を有するジオール化合物を合わせた含有量が0.5重量%未満であることが好ましい。ラクトン類とは、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトンであり、ヒドロキシカルボン酸類とは、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸である。また、一価

アルコール類とは前記したようにプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等であり、2級OH基と1級OH基を有するジオール化合物とは、例えば1,3-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール等である。

不純物である $\delta$ -バレロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクトンの沸点は1,4-ブタンジオールに近いことから、これらを1,4-ブタンジオールと蒸留分離するためには、段数が多い蒸留塔が必要であり、設備が大きくなるので好ましくない。従って、 $\delta$ -バレロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクトンは生成したジオール中に含まれないことが望ましい。具体的には、これらのラクトン類は水素添加反応におけるジカルボン酸の水素添加中間体であることから、 $\delta$ -バレロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクトンを合わせた重量が1,4-ブタンジオールの生成重量に対して0.5重量%未満になるような水素添加反応の条件を選択することが望ましい。しかし、設備上の制約から水素添加反応において多量（即ち、1,4-ブタンジオールの重量に対して0.5重量%以上）の $\delta$ -バレロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクトンが副生した場合、以下の方法によってラクトン類を除去することができる。水素添加反応の後の気液分離又はその直後の蒸留処理の後に、ジオール類を含む液に液重量の0.01～10重量%のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩から選ばれ

る少なくとも1種の化合物を加え、そこに含まれるラクトン類及びヒドロキシカルボン酸類をアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩とし、ジオール類よりも高沸点の化合物とすることができる。このようなジオールよりも高沸点の金属塩は、容易に除去することが可能である。

本発明の製造方法によって得られた1,4-ブタンジオールをポリウレタンの原料として使用する場合には、ラクトン類、ヒドロキシカルボン酸類、一価アルコール類及び2級OH基と1級OH基を有するジオール化合物を合計した含有量が、0.5重量%以下であることが好ましい。このような不純物が0.5重量%を超えて存在すると、1,4-ブタンジオールの重合反応性が悪くなり、高分子量のポリウレタンを得にくくなる。またラクトン類やヒドロキシカルボン酸類は、ポリウレタンの耐加水分解性等の物性に悪影響を与える。

上記の分離・回収工程によって得られる1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとの混合物は、1,5-ペンタンジオールを主成分とするものであり、本発明者らがその不純物について検討した結果、従来の1,5-ペンタンジオールに含有されていた1,5-ヘキサジオールや1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンを実質的に含有しないことが明らかとなった。具体的には、従来の1,5-ペンタンジオールには1,5-ヘキサジオールと1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンがそれぞれ0.2重量%以上含まれていたが、

本発明の1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールの混合物中に含まれるこれら不純物は名々0.1重量%以下である。

従来、1,5-ペンタンジオールは、シクロヘキサンを空気酸化してシクロヘキサノン及び／又はシクロヘキサノールを製造する際に副生するグルタル酸、アジピン酸及び6-ヒドロキシカプロン酸を含むカルボン酸混合物を原料とし製造されている。具体的には、グルタル酸、アジピン酸及び6-ヒドロキシカプロン酸を含むカルボン酸混合物をエステル化した後、銅系の触媒を用いた水素添加を行って1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとを得、これらを蒸留分離している（米国特許第3,268,588号明細書を参照）。しかしながらこの従来法で得られる1,5-ペンタンジオール中には1,5-ヘキサジオール及び1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンが各々0.2～1重量%含まれている。1,5-ヘキサジオールは2級OH基と1級OH基を有するジオールであり、これを含む1,5-ペンタンジオールを原料としてポリカーボネートジオールやポリエステルポリオールを製造すると、1,5-ヘキサジオールの2級OH基は反応性が低いために、ポリオールの末端基となる。このようなポリオールを用いてウレタン化反応を行うと、重合速度が遅い、十分な分子量が得られない等の問題があった。また、1,5-ヘキサジオールを含有する1,5-ペンタン

ジオールを鎖延長剤として直接ポリウレタンの製造に用いた場合にも、同様の問題があった。更に、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンは、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンの2個のOH基がいずれも2級OH基であり、反応性が低く、未反応のままポリカーボネートジオール中に残留するので好ましくない。

これに対して本発明の製造方法によって得られる1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールの混合物には1,5-ヘキサジオール及び1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンは実質的に含まれていないので、ポリウレタンの鎖延長剤やソフトセグメントとなるポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオールの原料として好適である。特に1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールから得られる共重合ポリカーボネートジオール（日本国特公平5-029648号公報）は、それを原料とする熱可塑性ポリウレタン（日本国特公平7-684号公報）が、1,6-ヘキサジオールのみから得られるポリカーボネートジオールを用いて得られた熱可塑性ポリウレタンよりも耐加水分解性、耐熱性に優れるという特性に加えて、低温柔軟性も大きく改善されている点で近年注目されている。従って、本発明の製造方法によって得られる1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとの混合物は、共重合ポリカーボネートジオールの原料として好適である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に挙げる参考例、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

次の実施例及び比較例において、副生水溶液、ジカルボン酸混合物及びジオール混合物の種々の特性は以下のようにして測定した。

#### (1) コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の濃度

ジカルボン酸混合物の水溶液または副生水溶液100重量部に対し、内部標準物質として10重量部のピメリン酸を精秤して添加し、試料溶液とした。この試料溶液を、下記の条件下で高速液体クロマトグラフィー（HPLC）に付し、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸それぞれの濃度を求めた。

又、得られたデータをもとに、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量を算出し、ジカルボン酸混合物中に含まれる硝酸、銅、バナジウム、イオウ、及び酸素－窒素結合を有する化合物のそれぞれの含有量を求める際に用いた。

#### HPLCの条件

装置：LC-6A型高速液体クロマトグラフ（日本国、島津製作所製）

カラム：SCR-101H（日本国、島津製作所製）

カラム温度：40℃

移動相：過塩素酸水溶液（pH 2.3）

流速：0.8 ml / 分

サンプル注入量：5  $\mu$  l

検出器：示差屈折率検出器

## （2）硝酸含有量

イオン交換水を用い、ジカルボン酸濃度が2重量%の試料溶液を調製し（副生水溶液の場合も、そこに含まれるジカルボン酸濃度が2重量%の試料溶液を調製し）、下記の条件下で高速液体クロマトグラフィー（HPLC）に付した。得られた分析値からコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対する硝酸含有量を求めた。

### HPLCの条件

装置：LC-6A型高速液体クロマトグラフ（日本国、島津製作所製）

カラム：TSK-GEL GL-DEAE-2SW（日本国、東ソー社製）

カラム温度：40℃

移動相：アセトニトリル／水容量比＝30／70の溶液にリン酸濃度が0.085 mol / lとなるように85%リン酸を加え、アンモニア水でpHを3.4に調製した液

流速：0.8 ml / 分

サンプル注入量：50  $\mu$  l

検出器：UV検出器（210 nm）

（3）銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量

イオン交換水を用いてジカルボン酸濃度が10重量%の試料溶液を調製した。試料溶液を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）（米国、JOBIN YVON EMISSION Instrument S. A. 製）により分析して、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対する、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量を求めた。

（4）355 nmにおける吸光係数

固体状のジカルボン酸混合物0.1 gを蒸留水10 gに溶解して試料溶液とした。分光光度計（日本国、島津製作所製）を用い、試料溶液の355 nmにおける吸光度を長さ1 cmのセルを用いて室温で測定した。試料溶液の吸光度が0.001以下の場合には、ジカルボン酸混合物の濃度を10倍にした試料溶液（即ち、ジカルボン酸混合物1 gを蒸留水10 gに溶解したもの）を調製し、吸光度を再度測定した。下記の式に従い、吸光度から355 nmにおける吸光係数を算出した。

$$E = A / (c \times b)$$

（式中、Eは355 nmにおける吸光係数であり、Aはジカルボン酸混合物を蒸留水に溶解した水溶液の室温における吸



光度であり、 $c$ は蒸留水100gに溶解したジカルボン酸混合物の重量(g)であり、 $b$ は吸光度の測定に用いたセルの長さ(cm)である。)

#### (5) 酸素－窒素結合を有する化合物の含有量

任意の濃度のジカルボン酸混合物の水溶液を調製し、そこに約50%のNaOH水溶液を、ジカルボン酸混合物の水溶液に対して1/3～1/2体積倍量添加し、更にNaOH水溶液とほぼ同量のメタノールを添加した。得られた混合物を約1時間加熱してメタノールを還流させた。その後、メタノールを留出し、更に塩基性物質をメタノールと共に留出した。残ったジカルボン酸の水溶液に対して適量のデバルタ合金を加え、更にメタノールをジカルボン酸混合物水溶液に対して1/3～1/2体積倍量加え、再び加熱してメタノールを1時間還流させた。その後メタノールと共にアンモニアを留出し、留出したメタノール中のアンモニアを希塩酸で中和滴定することにより、発生したアンモニアを定量した。定量したアンモニア量から、酸素－窒素結合を有する化合物を硝酸の重量に換算し、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対する酸素－窒素結合を有する化合物の含有量を求めた。

#### (6) ジオール混合物の分析

ジオール混合物の濃度が約1重量%となるようにジオール混合物を適宜ジオキサンで希釈した。得られた希釈液に、内部標準物質としてジエチレングリコールジエチルエーテルをその濃度が約1重量%となるよう添加し、試料溶液とした。この試料溶液を、下記の条件下でガスクロマトグラフィー（GC）に付し、ジオール混合物中の1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール及び副生物を分析した。

更に、得られたデータをもとに、原料として用いたジカルボン酸混合物に対するジオール混合物の収率を算出した。

#### GCの条件

装置：GC-14B型ガスクロマトグラフ（日本国、島津製作所製）

カラム：米国、J & W Scientific社製のDB-WAX（カラム

長：30m、内径：0.25mm、膜厚：0.25μm）

キャリアーガス：ヘリウム

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

実施例及び比較例で使用する水素添加用触媒を以下の参考例1及び2で調製した。

#### 参考例1

＜水素添加用触媒（Ru-Sn-Re触媒）の調製＞

100 ml のナスフラスコにイオン交換水 7.0 g、塩化ルテニウム・3水和物 1.29 g を入れて溶解した。その溶液に塩化錫（Ⅱ価）・2水和物 0.57 g を加えて溶解し、更に七酸化レニウム 1.30 g を加えて溶解した。この溶液に粒状活性炭（粒径：10～20メッシュ、窒素吸着-BET比表面積：1,100 m<sup>2</sup>/g）10.0 g を加え、室温で15時間静置した。エバポレーターを用いて水を留去した後、窒素ガス流通下、150℃で2時間の乾燥処理に付し、ついで水素雰囲気下、450℃で2時間の還元処理に付した。再び窒素ガス雰囲気にし、室温まで冷却した後に酸素／窒素雰囲気（酸素濃度：0.1容量%）で2時間静置し、5.0重量%ルテニウム-3.0重量%錫-5.0重量%レニウムを活性炭に担持してなる水素添加用触媒を得た。

参考例 2

＜水素添加用触媒（Ru-Sn-Pt触媒）の調製＞

100 ml のナスフラスコに塩化白金酸・6水和物 0.93 g を入れ、5 N の塩酸 7.0 ml を加えて溶解した。この溶液に塩化錫（Ⅱ価）・2水和物 0.95 g を加えて溶解し、更に3塩化ルテニウム・3水和物 1.55 g を加えて溶解した。この溶液に参考例1で用いたのと同じ活性炭 10.0 g を加え、室温で15時間振とうした。エバポレーターを用い

て水を留去した後、窒素ガス流通下、150℃で2時間の乾燥処理に付し、ついで水素雰囲気下、450℃で2時間の還元処理に付した。再び窒素ガス雰囲気にし、室温まで冷却した後、酸素／窒素雰囲気（酸素濃度：0.1容量％）で2時間静置し、6.0重量％ルテニウム－5.0重量％錫－3.5重量％白金を活性炭に担持してなる水素添加用触媒を得た。

#### 実施例 1

##### <副生水溶液の調製>

市販試薬のシクロヘキサノールを蒸留精製したものを原料とし、硝酸（特級試薬）を用い、酸化触媒としてバナジン酸アンモニウムと共に銅粉2gを用いた以外は「実験化学講座」第1版、17巻、182頁に記載の方法に従ってシクロヘキサノールの硝酸による酸化を行い、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含する水性反応液を得た。得られた水性反応液に含まれるアジピン酸の結晶を析出させ、析出した結晶を単離し、副生水溶液を得た。上記の操作を計3回行い、得られた副生水溶液5,000gを常圧下、約120℃で1時間加熱して大部分の水と硝酸を回収した。残ったジカルボン酸にイオン交換水を加えて水分量が67重量％の水溶液を得た。この水溶液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライトIR120B）（日本国、オルガノ（株）製）100gを加え、室温で2時

間緩く攪拌して酸化触媒である銅及びバナジウムを回収した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、硝酸及び酸化触媒を回収した後の副生水溶液を得た。得られた副生水溶液は、水が67重量%であり、HPLCによる分析からコハク酸が7重量%、グルタル酸が18重量%、アジピン酸が5重量%、硝酸が3重量%（但し、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の合計重量に対する硝酸含有量は10重量%）であることが確認された。また、ICPによる分析から、副生水溶液の銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ6 ppm、2 ppm及び5 ppmであった。更に、355 nmにおける吸光係数は0.051であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は1,147 ppmであった。

#### <ジカルボン酸混合物の調製>

上記の副生水溶液500 gを1リットルのフラスコに入れ、攪拌しながら約120℃で1時間加熱し、更に170℃に15分間攪拌しながら加熱して、ジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。得られた反応混合物を冷却してジカルボン酸混合物を得た。

得られたジカルボン酸混合物をHPLCにより分析した結果、ジカルボン酸混合物の組成はコハク酸23重量%、グルタル酸60重量%、アジピン酸17重量%であった。硝酸含有量は0.1重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及

バイオウ含有量はそれぞれ6 ppm、2 ppm及び5 ppmであった。更に、355 nmにおける吸光係数は0.085であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は1,136 ppmであった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

次に、ジカルボン酸混合物を用い、ジオール混合物を製造した。

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量100 mlのオートクレープに、水10 g、ジカルボン酸混合物5.0 g、及び参考例1で調製したRu-Sn-Re触媒0.3 gを仕込んだ。室温下、オートクレープ内の雰囲気窒素を置換した後、水素を2 MPaになるように圧入し、180℃まで昇温した。180℃に達した時点で更に水素を圧入して15 MPaとし、この圧力で18時間水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレープ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出した。水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールのそれぞれの収率は75%、98%及び96%であった。

触媒が残っているオートクレープに新たにジカルボン酸混合物5.0 g及び水10 gを仕込み、上記と同じ条件下で水

素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。この操作を繰り返し、ジオール混合物の製造を計7回行った。7回目に得られた1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの合計量を、1回目に生成した1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの合計量で割り、得られた値を100倍して活性維持率(%)とした。活性維持率が100%未満の場合、触媒活性が低下していることを意味する。結果を表1に示す。

## 実施例2

### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量100 mlのオートクレーブに、水10 g、実施例1で調製したジカルボン酸混合物5.0 g、及び参考例2で調製したRu-Sn-Pt触媒0.3 gを仕込んだ。室温下、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換した後、水素を2 MPaになるように圧入し、180℃まで昇温した。180℃に達した時点で更に水素を圧入して15 MPaとし、この圧力で18時間水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレーブ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出し、水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。

触媒が残っているオートクレーブに新たにジカルボン酸混合物 5.0 g 及び水 10 g を仕込み、上記と同じ条件下で水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。この操作を繰り返してジオール混合物の製造を計 7 回行い、活性維持率を求めた。結果を表 1 に示す。

### 実施例 3

#### <副生水溶液の調製>

実施例 1 と同様にシクロヘキサノールの硝酸による酸化を行い、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含する水性反応液を得た。得られた反応液に含まれるアジピン酸を析出し、析出した結晶を単離し、副生水溶液を得た。

#### <ジカルボン酸混合物の調製（第 1 精製プロセスによる調製）>

上記の副生水溶液 5,000 g を常圧下、約 120℃ で 1 時間加熱し、更に 170～175℃ で 30 分間攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。冷却後に得られた、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物にイオン交換水を加えて水分量が 70 重量% の水溶液を得た。この水溶液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IR 120 B）（日本国、オルガノ（株）製）10 g を加え、室温で 2 時間緩く攪



拌して銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の水溶液は、水が70%であり、コハク酸7重量%、グルタル酸18重量%、アジピン酸5重量%であった。硝酸含有量は0.17重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ31ppm、20ppm及び3ppmであった。更に、355nmにおける吸光係数は0.114であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は1,143ppmであった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

上記のジカルボン酸混合物の水溶液を、実施例1で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例1と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計7回行い、活性維持率を求めた。結果を表1に示す。

#### 比較例1

実施例1でジカルボン酸混合物の調製に用いた副生水溶液をジオール混合物の原料として用い、ジオール混合物を製造した。尚、原料として用いた副生水溶液の組成は、水67重量%、コハク酸7重量%、グルタル酸18重量%、アジピン酸5重量%、硝酸3重量%（ジカルボン酸の合計重量に対し

ては10重量%)であった。銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ6ppm、2ppm及び5ppmであった。更に、355nmにおける吸光係数は0.051であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は1,147ppmであった。

#### ＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

副生水溶液15.0gを、実施例1で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例1と同様に水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレーブ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出した。水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールのそれぞれの収率は45%、73%及び72%であった。

上記と同様の操作を繰返してジオール混合物の製造を計7回行い、活性維持率を求めた。結果を実施例1、2及び3の結果と共に表1に示す。

表 1

	活性維持率 (%)
実施例 1	98
実施例 2	99
実施例 3	85
比較例 1	42

表 1 から明らかなように、硝酸含有量が 3 重量 % を超えるジカルボン酸混合物を用いてジオール混合物を製造すると、水素添加用触媒の活性維持率が低下する。

#### 実施例 4

＜ジカルボン酸混合物の調製（第 1 精製プロセスによる調製）＞

アジピン酸製造プロセスで得られた、アジピン酸を単離した後の副生水溶液を用いて、ジカルボン酸混合物を調製した。使用した副生水溶液の組成は、水 55 重量 %、グルタル酸 19 重量 %、コハク酸 7 重量 %、アジピン酸 11 重量 %、硝酸 6 重量 % であった。銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量がそれぞれ 0.6 重量 %、0.4 重量 % 及び 340 ppm であった。355 nm における吸光係数は 1.460 であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は 7,300 ppm であった。

副生水溶液 1,000 g をビーカー中で攪拌しながら常圧下、約 120℃ で 1 時間加熱し、更に 170～175℃ で 3

0 分間攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。冷却後に得られた、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸の重量は 380 g であった。これをイオン交換水で 38 重量% 水溶液とし、不溶物質をろ別した。得られたろ液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト I R 1 2 0 B）（日本国、オルガノ（株）製）300 g を加えて室温で 3 時間緩く攪拌して、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、得られたろ液にスチレンを母体構造に持つ 4 級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト I R A 9 0 0）（日本国、オルガノ（株）製）300 g を加え、室温で 3 時間緩く攪拌してイオウを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の水溶液を H P L C で分析した結果、ジカルボン酸混合物は水溶液の 35 重量% であり、ジカルボン酸混合物の組成はコハク酸 20 重量%、グルタル酸 50 重量%、アジピン酸 30 重量% であった。硝酸含有量は 0.03 重量% であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ 4 p p m、4 p p m 及び 1 p p m であった。更に、355 nm における吸光係数は 0.014 であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は 1,083 p p m であった。

＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

次に、上で調製したジカルボン酸混合物を用いてジオール混合物を製造した。

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量100 mlのオートクレープに、ジカルボン酸混合物の水溶液16.1 g及び参考例1で調製したRu-Sn-Re触媒0.3 gを仕込んだ。室温下、オートクレープ内の雰囲気窒素で置換した後、水素を2 MPaになるように圧入し、180℃まで昇温した。180℃に達した時点で更に水素を圧入して15 MPaとし、この圧力で18時間水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレープ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出し、水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。

触媒が残っているオートクレープに新たにジカルボン酸混合物の水溶液16.1 gを仕込み、上記と同じ条件下で水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。この操作を繰り返し、ジオール混合物の製造を計10回行った。10回目に得られた1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの合計量を1回目に生成した1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの合計量で割り、得られた値を

100倍して活性維持率(%)とした。結果を表2に示す。

#### 実施例5

##### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量100 mlのオートクレーブに、実施例4で調製したジカルボン酸混合物の水溶液16.1g及び参考例2で調製したRu-Sn-Pt触媒0.3gを仕込んだ。室温下、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換した後、水素を2MPaになるように圧入し、180℃まで昇温した。180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この圧力で18時間水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレーブ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出し、水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。

触媒が残っているオートクレーブに新たにジカルボン酸混合物の水溶液16.1gを仕込み、上記と同じ条件下で水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計10回行い、活性維持率を求めた。結果を表2に示す。

#### 実施例6

##### <ジカルボン酸混合物の調製(第1精製プロセスによる調

製) >

実施例 4 と同じ副生水溶液を用い、ジカルボン酸混合物を調製した。

副生水溶液 1,000 g をビーカー中で攪拌しながら常圧下、約 120℃ で 1 時間加熱し、更に 170～175℃ で 30 分間攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。冷却後に得られた、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物の重量は 380 g であった。これをイオン交換水で 38 重量% 水溶液とし、不溶物質をろ別した。得られたろ液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂 (商品名: アンバーライト IR 120 B) (日本国、オルガノ (株) 製) 300 g を加えて室温で 3 時間緩く攪拌して、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、得られたろ液に粉末状の活性炭 100 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、ろ過して活性炭を除き、得られたろ液にスチレンを母体構造に持つ 4 級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂 (商品名: アンバーライト IRA 900) (日本国、オルガノ (株) 製) 300 g を加え室温で 3 時間緩く攪拌してイオウを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の水溶液を HPLC で分析した結果、ジカルボン酸混合物は水溶液の 35 重量% であり、

ジカルボン酸混合物の組成はコハク酸 20 重量%、グルタル酸 50 重量%、アジピン酸 30 重量%であった。硝酸含有量は 0.03 重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ 4 ppm、4 ppm 及び 1 ppm であった。更に、355 nm における吸光係数は 0.010 であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は 653 ppm であった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

調製したジカルボン酸混合物の水溶液 16.1 g を、実施例 1 で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例 1 と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を 10 回繰り返し、活性維持率を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 7

##### <ジカルボン酸混合物の調製（第 2 精製プロセスによる調製）>

実施例 4 と同じ副生水溶液を用い、ジカルボン酸混合物を調製した。

副生水溶液 1,000 g をビーカー中で攪拌しながら常圧下、約 120℃ で 1 時間加熱し、更に 170～175℃ で 30 分攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱



硝酸を行った。冷却後に得られた、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物の重量は380gであった。これをイオン交換水で38重量%水溶液とし、不溶物質をろ別した。得られたろ液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライトIR120B）（日本国、オルガノ（株）製）300gを加えて室温で3時間緩く攪拌して、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、ジカルボン酸を含むろ液を得た。得られたろ液をビーカー中で攪拌しながら約120℃で1時間加熱して水を留去し、冷却後、そこにキシレン3,000gを加えてジカルボン酸を含む懸濁液を得た。得られた懸濁液を激しく攪拌しながら20分間80℃に加熱した。攪拌しながら冷却した後、脱硝酸されたジカルボン酸混合物をろ別した。得られたジカルボン酸混合物を60℃、真空下で保持してキシレンを除去し、361gのジカルボン酸混合物を得た。

得られたジカルボン酸混合物をHPLCで分析した結果、ジカルボン酸混合物の組成はコハク酸20重量%、グルタル酸50重量%、アジピン酸30重量%であった。硝酸含有量は0.02重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ4ppm、4ppm及び10ppmであった。更に、355nmにおける吸光係数は0.040であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は848ppmであった。

### ＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

上記のジカルボン酸混合物 5.85 g とイオン交換水 10.86 g を用いる以外は実施例 1 と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を 10 回繰り返し、活性維持率を求めた。結果を表 2 に示す。

### 実施例 8

#### ＜ジカルボン酸混合物の調製（第 1 精製プロセスによる調製）＞

実施例 4 と同じ副生水溶液を用い、ジカルボン酸混合物を調製した。

副生水溶液 1,000 g をビーカー中で攪拌しながら常圧下、約 120℃ で 1 時間加熱し、更に 170～175℃ で 30 分間攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。冷却後に得られた、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物の重量は 380 g であった。これをイオン交換水で 38 重量% 水溶液とし、不溶物質をろ別した。得られたろ液にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IR120B）（日本国、オルガノ（株）製）500 g を加え 80℃ で 3 時間緩く攪拌して、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の水溶液をHPLCで分析した結果、ジカルボン酸混合物は水溶液の35重量%であり、ジカルボン酸混合物の組成はコハク酸20重量%、グルタル酸50重量%、アジピン酸30重量%であった。硝酸含有量は0.03重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ3ppm、1ppm及び182ppmであった。更に、355nmにおける吸光係数は1.437であり、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は5,600ppmであった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

上記のジカルボン酸混合物の水溶液16.1gを、実施例1で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例1と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を10回繰り返し、活性維持率を求めた。結果を表2に示す。

表 2

	活性維持率 (%)
実施例 4	98
実施例 5	99
実施例 6	99
実施例 7	96
実施例 8	83

## 実施例 9

## ＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

実施例 1 で調製したジカルボン酸混合物を用い、ジオール混合物を製造した。

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量 1000 ml のオートクレーブに、実施例 1 で調製したジカルボン酸混合物 175 g、イオン交換水 325 g 及び参考例 1 で製造した Ru-Sn-Re 触媒 10 g を仕込んだ。室温下、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換した後、水素を 2 MPa になるように圧入し、180℃まで昇温した。180℃に達した時点で更に水素を圧入して 15 MPa とし、この圧力で 30 時間水素添加反応を行った。反応終了後、触媒をオートクレーブ内に残したまま、ジオール混合物を含有する水素添加反応液のみを抜き出した。水素添加反応液に含まれるジオール混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び 1,6-ヘキサンジオールのそれぞれの収率は 89%、97% 及び 87% であった。

触媒が残っているオートクレーブに新たにジカルボン酸混合物 175 g と水 325 g を仕込み、上記と同じ条件下で水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。この操作を繰り返し、水素添加反応を計 10 回行った。2 回目から 10 回目の収率はいずれも 1 回目とほぼ同じであった。また、H

P L C による分析の結果、水素添加反応液に含まれる  $\delta$  - バレロラクトンと  $\epsilon$  - カプロラクトンの量は、いずれも 0 . 0 1 % 以下であった。

< 1 , 4 - ブタンジオールと、1 , 5 - ペンタンジオール及び 1 , 6 - ヘキサジオールの混合物の回収 >

上記の水素添加反応の終了後、ジオール混合物を含有する水素添加反応液を抜き出す際には、オートクレーブの温度を室温まで冷却し、常圧に戻して水素添加反応液から水素ガスを除去した。水素ガスを除去した水素添加反応液約 5 k g を常圧下、1 0 9 ° C に加熱し、水の約 8 5 % と、水素添加反応で副生したテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ブタノール及びペンタノールの混合物を留去し、混合物を得た。得られた混合物を多段蒸留に付した。多段蒸留には 1 2 段の多段蒸留塔を用い、塔底温度 1 6 0 ° C 、塔底圧力 6 k P a 、塔頂温度 2 5 ° C 、塔頂圧力 3 . 5 k P a の条件下で行い、水と、水素添加反応で副生した  $\gamma$  - ブチロラクトン、ペンタノール及びヘキサノールの混合物とを留去し、精製ジオール混合物を得た。

得られた精製ジオール混合物を次の多段蒸留に付した。多段蒸留には 3 5 段の多段蒸留塔を用い、塔底温度 1 8 0 ° C 、塔底圧力 1 2 k P a 、塔頂温度 9 5 ° C 、塔頂圧力 3 k P a の条件下で多段蒸留を行い、1 , 4 - ブタンジオールを低沸点

成分として回収した。回収した1, 4-ブタンジオールは238gであり、ガスクロマトグラフィーによる分析から、純度は98.5%であり、不純物は1, 5-ペンタンジオールであることが確認された。また、ラクトン類は含まれていなかった。

1, 4-ブタンジオールを回収した後に残った高沸点混合物を多段蒸留に付した。多段蒸留には7段の多段蒸留塔を用い、塔底温度200℃、塔底圧力7kPa、塔頂温度163℃、塔頂圧力6kPaの条件下で行い、1, 5-ペンタンジオールと1, 6-ヘキサジオールとの混合物を留分として回収した。回収した1, 5-ペンタンジオールと1, 6-ヘキサジオールとの混合物は866gであり、ガスクロマトグラフィーによる分析から、純度は99.8%であり、不純物は1, 4-ブタンジオールであることが確認された。又、1, 5-ヘキサジオール及び1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンは含まれていなかった。

#### 実施例10

＜ジカルボン酸混合物の調製（第3精製プロセスによる調製）＞

アジピン酸製造プロセスで得られたアジピン酸を単離し、更に硝酸と触媒も回収した後の副生水溶液を用いて、ジカルボン酸混合物を調製した。使用した副生水溶液の組成は、グ

ルタル酸 19 重量%、コハク酸 6 重量%、アジピン酸 5 重量%、硝酸 4.1 重量%であった。銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量は、それぞれ 7 ppm、5 ppm 及び 230 ppm であった。更に、酸素-窒素結合を有する化合物の含有量は 6,640 ppm であり、残りは水であった。また、355 nm における吸光係数は 0.79 であった。

電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量 100 ml のオートクレーブに、副生水溶液 15.0 g と白金触媒（活性炭に白金 3 重量%担持した触媒）（日本国、エヌ・イーケムキャット（株）製）0.15 g を仕込んだ。オートクレーブ内を窒素で置換した後、さらに水素で置換し、室温で 1 MPa になるように水素を圧入した。140℃まで昇温し、オートクレーブの水素圧力が 1.5 MPa となるようにした。この圧力で硝酸及び酸素-窒素結合を有する化合物の還元処理を 4 時間行った。還元処理終了後、触媒を分離し、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の組成は、グルタル酸 19 重量%、コハク酸 6 重量%、アジピン酸 5 重量%であった。硝酸含有量は 0.036 重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ 7 ppm、5 ppm 及び 170 ppm であった。更に、355 nm における吸光係数は 0.043 であった。

＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

調製したジカルボン酸混合物の水溶液 15.0 g を、実施例 1 で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例 1 と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計 10 回行い、活性維持率を求めた。結果を表 3 に示す。

実施例 11

＜ジカルボン酸混合物の調製（第 3 精製プロセスによる調製）＞

実施例 10 で用いたのと同じ副生水溶液を用い、ジカルボン酸混合物を調製した。

副生水溶液 500 g にスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IR 120 B）（日本国、オルガノ（株）製）120 g を加え室温で 3 時間緩く攪拌し、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、得られた副生水溶液を実施例 10 と同様の還元処理に付した。還元処理終了後、触媒を分離し、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の組成は、グルタル酸 19 重量％、コハク酸 6 重量％、アジピン酸 5 重量％であった。硝酸含有量は 0.031 重量％であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ 3 ppm、3 ppm 及び



180 ppmであった。更に、355 nmにおける吸光係数は0.040であった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

調製したジカルボン酸混合物の水溶液15.0 gを、実施例1で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例1と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計10回行い、活性維持率を求めた。結果を表3に示す。

#### 実施例12

##### <ジカルボン酸混合物の調製（第3精製プロセスによる調製）>

実施例10で用いたのと同じ副生水溶液を用いて、ジカルボン酸混合物を以下のように調製した。

還元処理を行う温度を60℃、水素圧力を2.0 MPa、処理時間を6時間とした以外は、実施例10と同様に還元処理を行った。還元処理終了後、触媒を分離し、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の組成は、グルタル酸19重量%、コハク酸6重量%、アジピン酸5重量%であった。硝酸含有量は0.18重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ7 ppm、5 ppm及び1

60 ppmであった。更に、355 nmにおける吸光係数は0.061であった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

調製したジカルボン酸混合物の水溶液15.0 gを、実施例1で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例1と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を10回繰り返し、活性維持率を求めた。結果を表3に示す。

#### 実施例 13

##### <ジカルボン酸混合物の調製（第3精製プロセスによる調製）>

実施例10で用いたのと同じ副生水溶液を用いて、ジカルボン酸混合物を以下のように調製した。

副生水溶液500 gにスチレンを母体構造に持つスルホン酸系陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライトIR120B）（日本国、オルガノ（株）製）120 gを加え室温で3時間緩く攪拌し、銅及びバナジウムを除去した。その後、ろ過してイオン交換樹脂を除き、得られた副生水溶液を、触媒としてルテニウム触媒（活性炭に5重量%担持）（日本国、エヌ・イーケムキャット（株）製）を用いた以外は、実施例10と同様の還元処理に付した。還元処理終了後、触媒を分

離し、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の組成は、グルタル酸 19 重量%、コハク酸 6 重量%、アジピン酸 5 重量%であった。硝酸含有量は 0.073 重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ 5 ppm、5 ppm 及び 190 ppm であった。更に、355 nm における吸光係数は 0.038 であった。

#### <水素添加反応によるジオール混合物の製造>

調製したジカルボン酸混合物の水溶液 15.0 g を、実施例 1 で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例 1 と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計 10 回行い、活性維持率を求めた。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 14

##### <ジカルボン酸混合物の調製（第 3 精製プロセスによる調製）>

実施例 10 で用いたのと同じ副生水溶液を用いて、ジカルボン酸混合物を調製した。尚、使用した副生水溶液の組成は、グルタル酸 19 重量%、コハク酸 6 重量%、アジピン酸 5 重量%、硝酸 4.1 重量%であった。更に、355 nm における吸光係数は 0.79 であり、酸素-窒素結合を有する化合

物の含有量は6,640 ppmであった。

副生水溶液1,000 gをビーカー中で攪拌しながら常圧下、約120℃で1時間加熱し、更に170～175℃で30分間攪拌しながら加熱してジカルボン酸混合物の脱水及び脱硝酸を行った。冷却後に得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物の重量は300 gであり、これをイオン交換水で30重量%水溶液とした。得られた水溶液15.0 gを電磁誘導式の攪拌機をついた、ハステロイ製の容量100 mlのオートクレーブに、実施例13で用いたルテニウム触媒0.15 gと共に仕込んだ。オートクレーブ内を窒素で置換した後、さらに水素で置換し、室温で1 MPaになるように水素を圧入した。140℃まで昇温し、オートクレーブの水素圧力が1.5 MPaとなるようにした。この圧力で残っている硝酸及び酸素－窒素結合を有する化合物の還元処理を4時間行った。還元処理終了後、触媒を分離し、ジカルボン酸混合物の水溶液を得た。

得られたジカルボン酸混合物の組成は、グルタル酸19重量%、コハク酸6重量%、アジピン酸5重量%であった。硝酸含有量は0.005重量%であり、銅含有量、バナジウム含有量及びイオウ含有量はそれぞれ7 ppm、5 ppm及び160 ppmであった。更に、355 nmにおける吸光係数は0.021であった。

＜水素添加反応によるジオール混合物の製造＞

調製したジカルボン酸混合物の水溶液 15.0 g を、実施例 1 で用いたジカルボン酸混合物及び水の代わりに用いる以外は、実施例 1 と同様に水素添加反応を行い、ジオール混合物を製造した。ジオール混合物の製造を計 10 回行い繰り返し、活性維持率を求めた。結果を表 3 に示す。

表 3

	活性維持率 (%)
実施例 1 0	9 5
実施例 1 1	9 5
実施例 1 2	8 9
実施例 1 3	9 2
実施例 1 4	9 6

### 産業上の利用可能性

本発明のジオール混合物の製造方法を用いると、従来、溶剤以外の用途にはほとんど利用されていなかった、アジピン酸の製造プロセスより得られる、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含するジカルボン酸混合物を含む副生水溶液を原料とし、ジカルボン酸をエステルに変換することなく、そのまま水素添加することによって1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を長期間、安定に製造することが可能となる。本発明の方法によって得られたジオール類は、ポリウレタンやポリエステルの原料として有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを包含するジオール混合物を製造する方法にして、

(A) コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含し、且つ硝酸含有量が該コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して3重量%以下であるジカルボン酸混合物を提供し、

該ジカルボン酸混合物は、アジピン酸の製造プロセスで得られる副生水溶液を脱硝酸することによって調製されるものであって、該アジピン酸の製造プロセスは、少なくとも1種の炭素数6の環状脂肪族化合物を、酸化触媒の存在下、水性媒体中で硝酸による酸化に付してコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸を包含する水性反応液を得、該アジピン酸の結晶を折出させ、折出した結晶を該反応液から単離し、副生水溶液を得ることを包含するプロセスである、そして

(B) 該ジカルボン酸混合物を、水及び水素ガスと、ルテニウム及び錫からなる活性金属種を含有する水素添加用触媒との存在下で水素添加反応に付し、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを包含するジオール混合物を含有する水素添加反応液を得る、ことを包含することを特徴とする方法。

2. 該ジカルボン酸混合物が、工程（B）の前に、下記の条件（1）～（3）からなる群より選ばれる少なくとも1つの条件を満たすよう調製されることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

（1）該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して0.2重量％以下の硝酸含有量を有する；

（2）該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して各々10ppm以下の銅含有量及びバナジウム含有量を有する；及び

（3）該混合物が、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して200ppm以下のイオウ含有量を有する。

3. 該混合物が、該条件（3）において、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して40ppm以下のイオウ含有量を有することを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

4. 該ジカルボン酸混合物が蒸留水に溶解した水溶液が示す、下記式によって求められる355nmにおける吸光係数が、0.3以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか



に記載の製造方法。

$$E = A / (c \times b)$$

(式中、Eは355nmにおける吸光係数であり、Aは該ジカルボン酸混合物を蒸留水に溶解した水溶液の室温における吸光度であり、cは蒸留水100gに溶解した該ジカルボン酸混合物の重量(g)であり、bは吸光度の測定に用いたセルの長さ(cm)である。)

5. 該ジカルボン酸混合物が蒸留水に溶解した水溶液が示す吸光係数が0.1以下であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

6. 該ジカルボン酸混合物が、酸素-窒素結合を有する化合物を、硝酸の重量に換算して、コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の合計重量に対して2,000ppm以下含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

7. 該水素添加用触媒に含まれる該活性金属種が、周期律表第7族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属を更に含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

8. 該周期律表第7族の金属から選ばれる少なくとも1種の

金属が、ルテニウムであることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

9. 該水素添加用触媒に含まれる該活性金属種が、ルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を更に含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

10. 該ルテニウム以外の周期律表第8族の金属、及び周期律表第9族並びに第10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属が、白金であることを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

11. 該水素添加用触媒が、該活性金属種を担持する活性炭を更に包含することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

12. 該水素添加反応を、温度100～300℃、水素圧力1～25MPaの条件下で行うことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の製造方法。

13. 該ジカルボン酸混合物が、下記の工程(a)～(c)

を包含する第1精製プロセスにより水溶液として調製されることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の製造方法。

(a) 該副生水溶液を、80～200℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱することによって脱水及び脱硝酸を行い、脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

(b) 得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、そして

(c) 該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去する。

14. 該第1精製プロセスが、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陰イオン吸着性物質と接触させる工程(d)を更に包含することを特徴とする請求項13に記載の製造方法。

15. 該第1精製プロセスが、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を活性炭と接触させる工程を更に包含することを特徴とする請求項13又は14に記載の製造方法。

16. 該ジカルボン酸混合物が、下記の工程(a)～(f)を包含する第2精製プロセスにより調製されることを特徴と

する請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の製造方法。

(a) 該副生水溶液を、80 ～ 130℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱後、130 ～ 180℃の温度及び常圧で更に加熱して脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物を得、

(b) 得られた脱水・脱硝酸されたジカルボン酸混合物に水を加えて脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を得、

(c) 該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて銅及びバナジウムを除去し、

(d) 得られる脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液を、常圧以下の圧力で、該脱硝酸されたジカルボン酸混合物水溶液から水を留去するのに十分な温度で加熱し、

(e) 常圧での沸点が20.0℃以下である炭素数6 ～ 14の芳香族炭化水素を、工程(d)で得られた該脱硝酸されたジカルボン酸混合物に加え、得られた混合物を該芳香族炭化水素の沸点以下の温度で加熱後、冷却し、そして

(f) 該混合物から脱硝酸されたジカルボン酸混合物をろ過により回収し、該ジカルボン酸混合物を調製する。

17. 該第2精製プロセスが、工程(a)の後に、水溶液の形態の該脱硝酸されたジカルボン酸混合物又は該脱硝酸されたジカルボン酸混合物を水に溶解して得られる水溶液を、陰イオン吸着性物質と接触させる工程を、更に包含することを特徴とする請求項16に記載の製造方法。

18. 該副生水溶液を、周期律表第7～10族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む活性金属種を含有する還元触媒の存在下で水素ガスと接触させ、該副生水溶液中に含まれる硝酸及び酸素－窒素結合を有する化合物を還元して該ジカルボン酸混合物を水溶液の形態で得る、ことを包含する第3精製プロセスにより該ジカルボン酸混合物を調製することを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の製造方法。

19. 該第3精製プロセスにおける該硝酸及び酸素－窒素結合を有する化合物の還元反応を、温度50～200℃、水素圧力0.2～5MPaの条件下で行うことを特徴とする請求項18に記載の製造方法。

20. 該第3精製プロセスにおいて用いる該還元触媒に含まれる該活性金属種が、白金、レニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウム及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項18又は19に記載の製造方法。

21. 該第3精製プロセスにおいて、該副生水溶液を水素ガスと接触させる前に、該副生水溶液を下記の工程に付すこと

を特徴とする請求項18～20のいずれかに記載の方法。

該副生水溶液を、80～130℃の温度及び常圧以下の圧力で加熱し、次いで130～180℃の温度及び常圧で更に加熱し、そこに水を加える。

22. 1,4-ブタンジオールと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールの混合物とを、請求項1～21のいずれかに記載の製造方法で得られたジオール混合物から回収する方法であって、

(i) 該ジオール混合物を含有する水素添加反応液の温度を室温～100℃未満の温度に調整し、常圧以下の圧力で気液分離を行って、該水素添加反応液から水素ガスを除去し、

(ii) 水素ガスを除去した該水素添加反応液を常圧下で加熱し、水と、該水素添加反応で副生した環状エーテル類及び一価アルコール類の混合物を留去し、

(iii) 得られた混合物を多段蒸留に付して、水と、水素添化反応で副生した $\gamma$ -ブチロラクトンを留去して、精製ジオール混合物を得、

(iv) 該精製ジオール混合物を多段蒸留に付して、1,4-ブタンジオールを低沸点成分として得、そして

(v) 工程(iv)で得られた残りの高沸点混合物を更に多段蒸留に付して、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとの混合物を留出物として得る、

ことを包含することを特徴とする方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C31/20, C07B61/00, C07C29/149, C07C51/42, C07C29/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C31/20, C07B61/00, C07C24/149, C07C51/42, C07C29/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP, 712830, A1 (BAYER AG), 22 May, 1996 (22.05.96), Claims; page 2, lines 37 to 39 & DE, 4441175, A1 & JP, 8-225485, A	1, 7-15, 22 2-6, 16-21
Y A	JP, 10-15388, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims (Family: none)	1, 7-15, 22 2-6, 16-21
Y A	US, 5969194, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims & JP, 60-25504, A	1, 7-15, 22 2-6, 16-21
Y A	JP, 9-12492, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims (Family: none)	1, 7-15, 22 2-6, 16-21
Y A	JP, 9-132541, A (Sagami Chem. Res. Center), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1, 7-15, 22 2-6, 16-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 January, 2001 (11.01.01)

Date of mailing of the international search report  
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07757

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EY EA	JP, 2001-2605, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0010]; [0018] (Family: none)	1,7-15,22 2-6,16-21
EY EA	JP, 2001-2604, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0010]; [0017] (Family: none)	1,7-15,22 2-6,16-21
EY EA	JP, 2001-2603, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0010]; [0018] (Family: none)	1,7-15,22 2-6,16-21
EY EA	JP, 2000-355563, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims; Par. Nos. [0010]; [0018] (Family: none)	1,7-15,22 2-6,16-21
EY EA	JP, 2000-355562, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims; Par. Nos. [0010]; [0017] (Family: none)	1,7-15,22 2-6,16-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07757

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 21 relate to processes for preparing diol mixtures containing 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol, while claim 22 relates to a process for recovering both 1,4-butanediol and a 1,5-pentanediol/1,6-hexanediol mixture from the above diol mixture.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C31/20, C07B61/00, C07C29/149, C07C51/42, C07C29/80

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C31/20, C07B61/00, C07C24/149, C07C51/42, C07C29/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 712830, A1 (BAYER AG) 22. 5月. 1996 (22. 05. 96)	1, 7-15 22
A	特許請求の範囲、第2頁第37-39行 &DE, 4441175, A1&JP, 8-225485, A	2-6, 16 -21
Y	JP, 10-15388, A (三菱化学株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98)	1, 7-15 22
A	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 智

4H

8519

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5969194, A (Mitsubishi Chemical Corporation) 19. 10月. 1999 (19. 10. 99)	1, 7-15 22
A	特許請求の範囲 & JP, 60-25504, A	2-6, 16 -21
Y	JP, 9-12492, A (三菱化学株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 01. 97)	1, 7-15 22
A	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
Y	JP, 9-132541, A (財団法人相模中央研究所) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97)	1, 7-15 22
A	特許請求の範囲、第【0008】段落 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
EY	JP, 2001-2605, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 2001 (09. 01. 01)	1, 7-15 22
EA	特許請求の範囲、第【0010】段落、第【0018】 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
EY	JP, 2001-2604, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 2001 (09. 01. 01)	1, 7-15 22
EA	特許請求の範囲、第【0010】段落、第【0017】 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
EY	JP, 2001-2603, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 2001 (09. 01. 01)	1, 7-15 22
EA	特許請求の範囲、第【0010】段落、第【0018】 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
EY	JP, 2000-355563, A (旭化成工業株式会社) 26. 12月. 2000 (26. 12. 00)	1, 7-15 22
EA	特許請求の範囲、第【0010】段落、第【0018】 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21
EY	JP, 2000-355562, A (旭化成工業株式会社) 26. 12月. 2000 (26. 12. 00)	1, 7-15 22
EA	特許請求の範囲、第【0010】段落、第【0017】 (ファミリーなし)	2-6, 16 -21

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-21には、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールを包含するジオール混合物を製造する方法に係る発明が記載されており、請求項22には、右混合物から1, 4-ブタンジオールと1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールとを回収する方法に係る発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。